ЛУКОЙЛ

ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

ООО «ЛУКОЙЛ-Югнефтепродукт»

БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Материалы IV Международной научно-практической конференции (31 марта 2020 г.)

Памяти доктора технических наук, профессора,
Заслуженного деятеля науки и техники РФ,
Заслуженного изобретателя РФ,
академика Международной и Российской инженерных академий,
Анатолия Ивановича Булатова
посвящается

ЛУКОЙЛ

ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

ООО «ЛУКОЙЛ-Югнефтепродукт»

READINGS OF A.I. BULATOV

Materials of IV International scientific and practical conference (on March 31, 2020)

Dedicated in memories of Doctor of Technical Sciences, professor, Honored worker of science and technology of the Russian Federation, Honored inventor of the Russian Federation, Academician of the International and Russian engineering academies,

Anatoly Ivanovich Bulatov

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ---------- EDITOR-IN-CHIEF

САВЕНОК Ольга Вадимовна
доктор технических наук, профессор кафедры Нефтегазового дела имени профессора Г.Т. Вартумяна ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Лауреат премии администрации Краснодарского края в области образования за 2015 год.

SAVENOK Olga Vadimovna
Doctor of Technical Sciences, Professor of department of Oil and gas ingineering department named after professor G.T. Vartumyan FGBOU VO «Kuban state technological university», Winner of an award of administration of Krasnodar Region in the field of education for 2015.

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА: ---------- DEPUTY CHIEF EDITOR:

ПАРИНОВА Татьяна Анатольевна
старший преподаватель кафедры русского языка ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет».

PARINOVA Tatyana Anatolyevna
Senior Lecturer of department of Russian Language FGBOU VO «Kuban state technological university».

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ: ---------- EDITORIAL COUNCIL:

АГЗАМОВ Фарит Акрамович
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», член Российской Академии Естественных Наук (РАЕН), член Академии горных наук, член диссертационного совета Д 212.289.04 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», член диссертационного совета Д 222.018.01 на базе Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти имени В.Д. Шашина (ПАО «Татнефть»), Заслуженный деятель науки Российской Федерации, Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан.

AGZAMOV Farit Akramovich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of «Drilling of Oil and Gas Wells» department FGBOU VO «Ufa state oil technical university», Member of the Russian Academy of Natural Sciences (Russian Academy of Natural Sciences), Member of Academy of mountain sciences, Member of dissertation council D 212.289.04 on the basis of FGBOU VO «The Ufa state oil technical university», Member of dissertation council D 222.018.01 on the basis of the Tatar research and design institute of oil of V.D. Shashin (PJSC «Tatneft»), Honored worker of science of the Russian Federation, Honored worker of science of the Republic of Bashkortostan.

БЕКЕТОВ Сергей Борисович
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры геофизических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Почётный работник науки и техники РФ, Почётный работник газовой промышленности, Почётный работник топливно-энергетического комплекса, Почётный работник науки и техники Российской Федерации, Патриарший знак св. великомученицы Варвары.

BEKETOV Sergey Borisovich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of department of geophysical methods of search and investigation of the mineral deposits FGAOU VO «North Caucasian federal university», Honorary worker of science and technology of the Russian Federation, Honorary worker of the gas industry, Honorary worker of fuel and energy complex, Honorary worker of science and technology of the Russian Federation, Patriarchal sign of the Saint great martyr Varvara.

ГОЛЬЧИКОВА Надежда Николаевна
доктор геолого-минералогических наук, доцент, заведующая кафедрой геологии нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», член-корреспондент РАЕН, член УМО по прикладной геологии специальности «Геология нефти и газа», член Русского географического общества.

GOLCHIKOVA Nadezhda Nikolaevna
Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Associate professor, Head of geology of oil and gas department FGBOU VO «Astrakhan state technical university», Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Member of UMO on applied geology of specialty «Geology of Oil and Gas», Member of the Russian Geographical Society.

МУХАМЕДГАЛИЕВ Бахтиёр Абдукадирович
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Строительные материалы и химия» Ташкентского архитектурно-строительного института, профессор Университета КЕИО (Иокогама, Япония), региональный эксперт ООН по Центрально-Азиатскому региону по вопросам охраны окружающей среды и экологии, региональный эксперт международной научно-технической программы «Global Environment System Lieders» (Japan) по странам Юго-Восточной и Центральной Азии, учёный секретарь экспертной комиссии ВАК Республики Узбекистан по естественным наукам, эксперт Госкомитета Республики Узбекистан по науке и инновационным технологиям, почётный профессор Каракалпакского государственного университета имени Бердак.

MUKHAMEDGALIYEV Bakhtiyor Abdukadirovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of «Construction Materials and Chemistry» department of Tashkent architectural and construction institute, Professor of the KEIO University (Yokohama, Japan), Regional Expert of the UN in the Central Asian region in environmental protection and ecology, Regional Expert of the international scientific and technical program «Global Environment System Lieders» (Japan) in the countries of Southeast and Central Asia, Scientific Secretary of commission of experts of VAK of the Republic of Uzbekistan in natural sciences, Expert of the State Committee of the Republic Uzbekistan in science and innovative technologies, Honorary professor of the Karakalpak state university named after Berdak.

МУХАМЕТШИН Рустам Закиевич
доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор кафедры геологии нефти и газа имени академика А.А. Трофимука Казанского (Приволжского) федерального университета и кафедры литологии и геологии горючих ископаемых Уральского государственного горного университета, член-корреспондент Российской Академии Естественных Наук (РАЕН) (2015), член Экспертной комиссии по проблемам нефти и газа ВАК Минобрнауки РФ, член Общества экспертов России по недропользованию (ОЭРН).

MUKHAMETSHIN Rustam Zakiyevich
Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Professor of the Trofimuk Department of Oil and Gas Geology, Kazan (Volga Region) Federal University and the Department of Lithology and Geology of Combustible Minerals, Ural State Mining University, corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences (RAEN) (2015), member of the Expert Commission on Oil and Gas Problems of the Higher Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, member of the Russian Society of Experts on Subsoil Use (RSESU).

СИМОНЯНЦ Сергей Липаритович
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, действительный член (академик) Российской академии естественных наук (РАЕН), действительный член академии технологических наук РФ, член диссертационного совета Д 212.200.15 на базе Российского государственного университета (национальный исследовательский университет) нефти и газа имени И.М. Губкина, член Экспертного совета по проблемам нефти и газа ВАК при Минобрнауки России, Лауреат премии имени академика И.М. Губкина (1989), Почётный нефтяник (1998), Почётный работник топливно-энергетического комплекса (2000), Почётная серебряная медаль В.И. Вернадского, РАЕН (2010), награждён медалью «В память 850-летия Москвы» (1997), член редакционных советов научно-технических журналов «Вестник Ассоциации буровых подрядчиков» и «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море».

SIMONYANTS Sergey Liparitovich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of drilling of oil and gas wells of RGU of oil and gas named after I.M. Gubkin, Full Member (Academician) of the Russian Academy of Natural Sciences (RANS), Full Member of Academy of Technological Sciences of the Russian Federation, Member of dissertation council D 212.200.15 on the basis of the Russian state university (the national research university) of oil and gas of I.M. Gubkin, Member of Advisory Council on problems of oil and gas of VAK at the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Winner of an Award of a named after academician I.M. Gubkina (1989), Honourable Oil Industry Worker (1998), Honorary Worker of fuel and energy complex (2000), Honourable Silver Medal of V.I. Vernadsky, Russian Academy of Natural Sciences (2010), Awarded with a medal «In Commemoration of the 850th Anniversary of Moscow» (1997), Member of editorial councils of the scientific and technical magazines «Bulletin of Association of drilling contractors» and «Construction of oil and gas wells by land and by sea».

СОЛОВЬЁВА Валентина Николаевна
кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Заслуженный работник нефтяной и газовой промышленности РФ.

SOLOVYYOVA Valentina Nikolaevna
Candidate of Technical Sciences, Senior Research Associate, Honoured Worker of the oil and gas industry of the Russian Federation.

ТРЕТЬЯК Александр Яковлевич
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовые техника и технологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», академик РАЕН, председатель диссертационного совета Д 212.304.07 при ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова», Почётный разведчик недр, Почётный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, награждён орденом Российской академии естественных наук «За пользу Отечеству» имени В.Н. Татищева, награждён медалью «За заслуги перед университетом», Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, присвоено почётное звание «Заслуженный профессор ЮРГТУ (НПИ)».

TRETIAK Alexander Yakovlevich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department «Oil and gas equipment and technologies» FGBOU VO «The southern Russian state polytechnical university (NPI) of M.I. Platov», Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Chairman of dissertation council D 212.304.07 at FGBOU VO «YURGPU (NPI) of M.I. Platov», Honourable prospector of subsoil, Honorary Worker of higher education of the Russian Federation, Awarded the order the Russian academy of natural sciences «For advantage to the Fatherland» named after V.N. Tatishchev, Honoured worker of the higher school of the Russian Federation, Awarded with the medal «For Merits before the University», Honorary title «Honored professor of YURGTU (NPI)».

ХИЖНЯК Григорий Петрович
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовые технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

HIZHNYAK Grigory Petrovich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department «Oil and gas technologies» FGBOU VO «Perm National Research Polytechnical University».

ЯРЕМИЙЧУК Роман Семёнович
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Ивано-Франковского национального технического университета нефти и газа, Заслуженный деятель науки УССР, Лауреат Государственной премии в области науки Украины, награждён орденом «За заслуги» 3-ей степени, действительный член Научного общества имени Шевченко, академик Украинской нефтегазовой академии, Иностранный член Российской академии естественных наук имени В. Вернадского, награждён серебряной медалью имени Вернадского.

YAREMIYCHUK Roman Semyonovich
Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of drilling of oil and gas wells of the Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, Honored Worker of Science of USSR, Winner of the State Award in the field of science of Ukraine, Awarded the order «For Merits» of the 3-rd degree, Full Member of Scientific Organization of Shevchenko, Academician of the Ukrainian oil and gas Academy, Foreign Member of the Russian Academy of Natural Sciences of V. Vernadsky, Awarded with a silver medal named after Vernadsky.

Доктор Джошуа Лелези Конне
доктор химии материалов, Бристоль, Великобритания, старший лектор, отдел химии, отделение естественных наук, государственный университет рек, Порт-Харкорт, Нигерия.

Dr. Joshua Lelesi Konne
PhD Materials Chemistry, Bristol, UK, Senior Lecturer, Chemistry Department, Faculty of Science, Rivers State University, Port Harcourt, Nigeria.

БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Материалы IV Международной научно-практической конференции (31 марта 2020 г.)

Зарегистрировано в Национальном агентстве ISSN Российской Федерации 27.07.2017

ISSN 2587-8913

В 7 ТОМАХ

ТОМ 5:

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сборник статей

Краснодар
2020

УДК 622.1+622.691.4+629.692.4
ББК 33.1+39.76+39.77
Б90

Б90 **Булатовские чтения** : материалы IV Международной научно-практической конференции (31 марта 2020 г.) : в 7 т. : сборник статей / под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. О.В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом – Юг.

Т. 5: Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности. – 2020. – 346 с.

Сборник содержит материалы IV Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения», проведенной в г. Краснодаре 31 марта 2020 г., посвященной памяти выдающегося инженера-нефтяника, доктора технических наук, профессора, академика Анатолия Ивановича Булатова.

Участники конференции дали всестороннюю характеристику развития нефтегазовой отрасли, проанализировали применяемые на сегодняшний день методы, технику и технологию и сделали предложения по их модернизации; выработали рекомендации по дальнейшему развитию прикладных направлений научных исследований; внесли предложения по совершенствованию кадрового обеспечения и международному сотрудничеству.

В сборнике изложены результаты исследовательских и опытно-конструкторских работ по широкому кругу вопросов, а также рассмотрены актуальные вопросы и проблемы освоения углеводородного потенциала Российской Федерации и зарубежных стран. Решение поставленных задач отражено в создании новых технологий разработки нефтегазовых месторождений, добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья. Широко представлены вопросы истории и современного состояния нефтегазового комплекса, подготовки кадров, разработки и внедрения энергетического и технологического оборудования, экономических и правовых исследований.

Научное издание предназначено для докторов и кандидатов наук различных специальностей, преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, магистрантов, практикующих специалистов, студентов учебных заведений, а также всех, проявляющих интерес к рассматриваемой проблематике с целью использования в научной работе и учебной деятельности.

Издание выполнено в виде 7 томов, соответствующих тематическим направлениям работы конференции.

Материалы публикуются в авторской редакции. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов статей. При использовании и заимствовании материалов ссылка на издание обязательна.

ББК 33.1+39.76+39.77
УДК 622.1+622.691.4+629.692.4

© Коллектив авторов, 2020
© ООО «Издательский Дом – Юг», 2020

READINGS

OF A.I. BULATOV

Materials of IV International scientific and practical conference (on March 31, 2020)

It is registered in the National agency ISSN of the Russian Federation 07.27.2017

ISSN 2587-8913

IN 7 VOL.

VOLUME 5:

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Conference bulletin

Krasnodar
2020

UDC 622.1+622.691.4+629.692.4
BBC 33.1+39.76+39.77
Б90

Б90 **Readings of A.I. Bulatov** : Materials of IV International scientific and practical conference (On March 31, 2020) : in 7 v. : Conference bulletin / Under the general editor, Doctor of Technical Sciences, Professor O.V. Savenok. – Krasnodar : Publishing House – South.

V. 5: Chemical technology and ecology in the oil and gas industry. – 2020. – 346 p.

The Conference bulletin contains materials of the IV International scientific and practical conference «Readings of A.I. Bulatov» held in Krasnodar on March 31, 2020 devoted to memory of the outstanding oil engineer, Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician Anatoly Ivanovich Bulatov.

Participants of the Conference gave a comprehensive characteristic of the development of oil and gas fields, analysed the methods applied today, the equipment and technology and made offers on their modernization; developed recommendations about further development of applied scientific research; made offers on improvement of staffing and the international cooperation.

In the Conference bulletin results of research and developmental works on a wide range of questions are stated and also topical issues and problems of development of hydrocarbon capacity of the Russian Federation and foreign countries are considered. The solution based on the objectives is reflected in creation of new technologies of development of oil and gas fields, production, transportation and processing of hydrocarbon raw materials. Questions of history and the current state of an oil and gas complex, training, development and deployment of power and processing equipment, economic and legal researches are widely presented.

The scientific publication is intended for doctors and candidates of science of various specialties, teachers of higher education institutions, doctoral candidates, graduate students, undergraduates, practicing experts, students of educational institutions and also everyone, showing interest in the considered perspective for the purpose of use in scientific work and educational activity.

The edition is executed in 7 volumes corresponding to the thematic areas of the Conference.

Materials are published in author's original form as they were presented. Authors bear the reliability and responsibility of the data stated in the articles.

Editorial opinion can not coincide with opinion of authors of articles. It is obligatory that all materials cited are referenced.

BBC 33.1+39.76+39.77
UDC 622.1+622.691.4+629.692.4

© Group of authors, 2020
© LLC «Publishing House – South», 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

*****

TABLE OF CONTENTS

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*****

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Абакумова В.В., Зотов Н.И., Шахов Г.Г.
Проблемы загрязнения водоснабжения при эксплуатации сооружений
и объектов в нефтегазовой промышленности 23
Abakumova V.V., Zotov N.I., Shahov G.G.
Problems of water supply pollution during the operation of structures and facilities in the oil and gas industry

Аппазов Н.О., Базарбаев Б.М., Диярова Б.М., Шурагазиева А.Т., Жаппарбергенов Р.У., Акылбеков Н.И.
Совместная переработка нефтешлама с рисовыми отходами 27
Appazov N.O., Bazarbayev B.M., Diyarova B.M., Shuragazieva A.T., Zhapparbergenov R.U., Akylbekov N.I.
Joint treatment of oil sludge with rice waste

Байрамова А.С.кызы
Способ очистки газов от различных газовых смесей 33
Bayramova A.S. qizi
Method for cleaning gases from various gas mixtures

Валеев А.Р., Чуракова С.К.
Разработка системы рекуперации тепла
для установки осушки бензола процесса алкилирования 37
Valeev A.R., Churakova S.K.
Development of a heat recovery system for the drying benzene unit alkylation process

Валиева А.Р., Ибраимова А.А., Камалова Д.М.
Разработка мероприятий по снижению пожаров и взрывов
на объектах нефтегазового комплекса 40
Valieva A.R., Ibraimova A.A., Kamalova D.M.
Fire security in special importance objects of fuel and energy complex

Васильев П.С., Ежиков А.А., Рева Л.С.
Энергоэффективная конструкция дефлегматора
в производстве этилового спирта прямой гидратацией этилена 43
Vasilyev P.S., Iezhikov A.A., Reva L.S.
Energy efficient dephlegmator design in ethanol production by direct ethylene hydration

Васильев П.С., Титунина Е.О., Шагарова А.А.
Оптимизация конструкции микроизмельчителя в производстве технического углерода 48
Vasilyev P.S., Titunina E.O., Shagarova A.A.
Micro-chopper design optimization in carbon black production

Газвини К.А. кызы
Процесс использования микроэлементосодержащей вулканитовой золы
при производстве суперфосфата 53
Gazvini K.A. qizi
The process of using microelement-containing vulcanite ash in the production of superphosphate

Голованчиков А.Б., Меренцов Н.А., Волжская А.В., Прохоренко Н.А.
Безиндикаторный метод определения структуры потока по профилю скорости 55
Golovanchikov A.B., Merentsov N.A., Volzhskaya A.V., Prokhorenko N.A.
A non-indicator method for determining the structure of a stream from a velocity profile

Голованчиков А.Б., Прохоренко Н.А., Миропольский Н.А., Бодров А.О.
Насадка для тепло- и массообменных аппаратов 58
Golovanchikov A.B., Prokhorenko N.A., Miropolsky N.A., Bodrov A.O.
Nozzle for heat and mass transfer apparatus

Гребенкина А.В., Сыроватка В.А., Косулина Т.П.
Совершенствование технологий стабилизации газового конденсата на основе принципов НДТ 60
Grebenkina A.V., Syrovatka V.A., Kosulina T.P.
Improvement of technologies of gas condensate stabilization based on the principles of NDT

Гребенникова В.А., Мансур Л.М., Шагарова А.А.
Исследование зависимости характеристик сыпучего материала от его влажности 65
Grebennikova V.A., Mansur L.M., Shagarova A.A.
Study of the dependence bulk material characteristics on its humidity

Гулиева С.Н. кызы
Исследование процесса выделения изобутилена из пиролизного газа 70
Guliyeva S.N. qizi
Research of process of separation of isobutylene from the pyrolysis gas

Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю., Юсубова С.Э.
Каталитические свойства системы P-Mo-гетерополикислота-оксид титана 72
Guseynova E.A., Adjamov K.Yu., Yusubova S.E.
Catalytic properties of the system P-Mo-heteropolic acid-titanium oxide

Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н.
Уретан-эпоксидные термореактивные полимерные системы
в качестве антифрикционного материала 76
Jalilov A.T., Kiyomov Sh.N.
Urethan-epoxy thermoractive polymer systems as anti-friction material

Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н., Соттикулов Э.С., Соатов С.У.
Изучение взаимодействия диметилтерефталата и глицерина 79
Jalilov A.T., Kiyomov Sh.N., Sottikulov E.S., Soatov S.U.
Study of the interaction of dimethyl terephthalate and glycerine

Доан М.К., Голованчиков А.Б., Петрухин А.В.
Перспективные конструкции мембранных аппаратов
для разделения растворов в центробежном поле 83
Doan M.C., Golovanchikov A.B., Petrukhin A.V.
Promising designs of membrane devices for separation of solutions in a centrifugal field

Дьяченко В.В., Чартий П.В., Шеманин В.Г.
Лазерные технологии для контроля загрязняющих веществ в нефтегазовой отрасли 86
Dyachenko V.V., Charty P.V., Shemanin V.G.
Laser technologies for the control of pollutants in the oil and gas industry

Зинуров В.Э., Мубаракшина Р.Р.
Повышение эффективности процессов очистки газов от мелкодисперсных частиц
на нефтехимических предприятиях 91
Zinurov V.E., Mubarakshina R.R.
Improving the efficiency of gas purification processes
from fine particulate matter at petrochemical enterprises

Зинуров В.Э., Галимова А.Р.
Повышение эффективности разделения водонефтяной эмульсии
в горизонтальном отстойнике 94
Zinurov V.E., Galimova A.R.
Improved separation efficiency of an oil-water emulsion in a horizontal sump

Исмаилов О.Ю.
Влияния температуры жидких углеводородов на изминение давления
в трубе теплообменника 97
Ismailov O.Yu.
Influence of temperature of liquid hydrocarbons on changing pressure in the heat exchanger tube

Исмаилов О.Ю., Хурмаматов А.М.
Изучение процесса образования накипи и зависимости коэффициента теплопередачи в трубках теплообменника 100
Ismailov O.Yu., Khurmamatov A.M.
Study of the scale formation process and the dependence of the heat transfer coefficient in the heat exchanger tubes

Исмаилова Н.А., Арсланов Ш.С., Тураев Б.Т.
Использование органических соединений в качестве добавок к эмали ЭП-124 для защиты металлических конструкций, сооружений и оборудований бурильных установок 103
Ismailova N.A., Arslanov Sh.S., Turaev B.T.
Use of organic compounds as additives to enamel EP-124 to protect metal structures, structures and equipment of drilling rigs

Камалова Д.М., Исламова З.К., Рахимбабаева М.Ш.
Разработка эффективной присадки на базе местного сырья 106
Kamalova D.M., Islamova Z.K., Rakhimbabaeva M.Sh.
Development efficient additive on base local resource

Камалова Д.М., Исламова З.К., Рахимбабаева М.Ш.
Новые добавки к буровым растворам из отходов 108
Kamalova D.M., Islamova Z.K., Rakhimbabaeva M.Sh.
New waste drilling additives

Клименко И.В., Журавлева Т.С.
Бромирование графитированных пековых волокон 110
Klimenko I.V., Churavleva T.S.
The bromination of graphite pitch-based fibers

Коновалов Д.Н., Ковалев С.В., Шель Е.Ю., Луа Пепе
Применение и расчет общего объема разделяемого раствора в электрохимическом мембранном аппарате плоскокамерного типа 114
Konovalov D.N., Kovalev S.V., Schel Ye.Yu., Lua Pepe
Application and calculation of the total volume of the separable solution in a flat chamber-type electrochemical membrane apparatus

Константинов Е.К., Чуракова С.К., Лесной Д.В., Муллабаев К.А., Маннанов Т.И.
Метод расчета гидравлических характеристик сложных гидродинамических систем 117
Konstantinov E.K., Churakova S.K., Lesnoy D.V., Mullabaev K.A., Mannanov T.I.
Method for calculating hydraulic characteristics of valve plates with a full valve valve

Косулина Т.П., Литвинова Т.А., Кононенко Е.А.
Наилучшие доступные технологии в нефтедобывающей отрасли 121
Kosulina T.P., Litvinova T.A., Kononenko E.A.
Best Available Techniques for oil production

Лесной Д.В., Чуракова С.К., Маннанов Т.И., Константинов Е.К., Муллабаев К.А.
Исследование влияния изменений конструктивных характеристик аппаратов воздушного охлаждения на капитальные и эксплуатационные затраты 130
Lesnoy D.V., Churakova S.K., Mannanov T.I., Konstantinov E.K., Mullabaev K.A.
Investigation of the effect of changes in the design characteristics of air coolers on capital and operating costs

Лесной Д.В., Чуракова С.К., Маннанов Т.И., Константинов Е.К., Муллабаев К.А.
Исследование конструкций перекрестноточных насадочных элементов в среде Ansys CFX 134
Lesnoy D.V., Churakova S.K., Mannanov T.I., Konstantinov E.K., Mullabaev K.A.
Research of cross-flow packings designs in Ansys CFX

Лешкович Н.М., Арнбрехт А.Э., Викулов Г.Е.
Воздействие нефтегазового комплекса на окружающую среду 138
Leshkovich N.M., Arnbrekht A.E., Vikulov G.E.
Environmental impact of the oil and gas complex

Лешкович Н.М., Арнбрехт А.Э., Викулов Г.Е.
Экологические опасности при транспортировке, хранении и переработке нефти и нефтепродуктов 142
Leshkovich N.M., Arnbrekht A.E., Vikulov G.E.
Environmental hazards in the transportation, storage and processing of oil and oil products

Магеррамова Т.М. кызы, Аббасов У.Т. оглы
Оптимальное управление технологическим процессом пиролиза 146
Magarramova T.M., Abbasov U.T.
Optimal pyrolysis technological process control

Максимов Е.А.
Исследование работы и модернизация установок, используемых
для удаления нефтепродуктов с поверхности водных акваторий при их разливе 149
Maximov E.A.
Study of work and modernization of units used to remove oil products
from the surface of water areas at their spill

Мамедова Н.И. кызы
Гидрогеоэкология и нанотехнология 156
Mamedova N.I. qizi
Hydrogeoecology and nanotechnology

Маннанов Т.И., Чуракова С.К., Лесной Д.В., Константинов Е.К., Муллабаев К.А.
CFD-анализ – современный подход к исследованию процесса разделения
и распределения потоков в устройствах ввода сырья массообменных аппаратов 159
Mannanov T.I., Churakova S.K., Lesnoy D.V., Konstantinov E.K., Mullabaev K.A.
CFD analysis is a modern approach to the study of the process of separation and distribution
of flows in raw material input devices of mass transfer devices

Меликов Э.А. оглы, Велиева С.К. кызы
Выбор цели и критерия управления процессом каталитического риформинга 166
Melikov E.A., Veliyeva S.K.
The choice of goals and criteria for control the catalytic reforming process

Меликов Э.А. оглы, Ализаде К.Н. кызы
Концепция моделирования и управления вакуумным блоком в нефтепереработке 169
Melikov E.A., Alizade K.N.
The concept of modeling and control of a vacuum block in oil refining

Меликов Э.А. оглы, Аббасзаде Г.Н. оглы
Постановка и метод решения задачи оптимизации пиролизной печи 173
Melikov E.A., Abbaszade H.N.
Statement and method for solving the optimization problem of the pyrolysis furnace

Моран Х.Д.А., Мовсумзаде Э.М.
Каталитическое получение фталонитрила в присутствие кислорода 176
Moran Ch.J.A., Movsumzade E.M.
Catalytic production of phthalonitrile in the presence of oxygen

Моран Х.Д.А., Мовсумзаде Э.М.
Современные способы получения фталонитрила 178
Moran Ch.J.A., Movsumzade E.M.
Modern methods of production of phthalonitrile

Муллабаев К.А., Чуракова С.К., Константинов Е.К., Лесной Д.В., Маннанов Т.И.
Некоторые аспекты исследования насадочных экстракционных колонн
с целью изучения их гидродинамических и массообменных характеристик 180
Mullabaev K.A., Churakova S.K., Konstantinov E.K., Lesnoy D.V., Mannanov T.I.
Some packed extraction columns researsh aspects for hydrodynamic
and mass transfer characteristics study

Мустафаева Р.Э.
Исследование магнитных полимерных композитных сорбентов 183
Mustafayeva R.E.
The research of magnetic polymeric composite sorbents

Narzullaev A.Кн., Beknazarov Kh.S., Jalilov A.T.
In corrosive environments, corrosion inhibitors containing nitrogen,
sulfur and phosphorus based on recycled materials impact on metal St 20 185

Налетов И.Д., Амосов Н.Т.
Повышение энергоэффективности и экологичности нефтегазовой отрасли посредством утилизации особо опасных и токсичных отходов на примере попутного нефтепереработке газа 191
Naletov I.D., Amosov N.T.
Improvement of energy efficiency and ecology of oil and gas industry by disposal of extremely dangerous and toxic waste by the example of oil-associated gas

Наумов В.А., Землянов А.А.
Расчет параметров откачки высоковязких остатков нефтепродуктов вакуумной установкой 195
Naumov V.A., Zemlyanov A.A.
Calculation of parameters for pumping high-viscosity residues of petroleum products with the vacuum unit

Нисковская М.Ю., Ясьян Ю.П.
Углубленная переработка нефтяных остатков на НПЗ с использованием технологии газификации 199
Niskovskaya M.Yu., Yasyan Yu.P.
In-depth processing of oil residues at refineries using gasification technology

Нуркулов Э.Н., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т.
Исследование свойств металлфосфорсодержащих олигомерных антипиренов 203
Nurkulov E.N., Beknazarov H.S., Jalilov A.T.
Research of properties of metalphosphorus containing oligomeric antypirenes

Остапенко А.А., Голованчиков А.Б., Меренцов Н.А.
Гидравлическое сопротивление кожухотрубого теплообменника с противоточным движением теплоносителя в межтрубном пространстве 206
Ostapenko A.A., Golovanchikov A.B., Merentsov N.A.
Hydraulic resistance of a shell-and-tube heat exchanger with countercurrent movement of the coolant in the annulus

Ощепков С.Д., Герасимова Л.В.
Отходы нефтедобывающих предприятий 209
Oshchepkov S.D., Gerasimova L.V.
Waste from oil producing companies

Панжиев У.Р., Холбоев Б.М., Юсупов И.Н.
Новый способ очистки сточных вод нефтегазовой промышленности 212
Panjiev U.R., Kholboev B.M., Yusupov I.N.
A new metod peelings sewage oil and gaze industry

Пастухова Е.В., Бакеева Л.В.
Подходы к решению некоторых задач экологической безопасности в нефтегазовом деле 214
Pastukhova E.V., Bakeeva L.V.
Approaches to тне solution of some tasks of environmental safety in oil and gas case

Поварова Л.В.
Определение оптимальных способов обезвреживания и утилизации буровых шламов 218
Povarova L.V.
Determination of optimal methods for the neutralize and dispose of drill cuttings

Поварова Л.В.
Развитие и становление научной парадигмы «Экология» в нефтегазовом комплексе 227
Povarova L.V.
Development and establishment of the scientific paradigm «Ecology» in the oil and gas complex

Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Кадыров Р.Р., Быковский Н.А., Даминева Р.М., Овсянникова И.В.
Влияние материала электродов на эффективность электрохимической очистки отходов – нефтезагрязненных почв 235
Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Kadyrov R.R., Bykovsky N.A., Damineva R.M., Ovsyannikova I.V.
The electrode material effect on the efficiency of electrochemical waste - oil-contaminated soils treatment

Пыжьянов Ю.Б., Кун Ф.В.
Геодинамическая ситуация в районе Тарньерского месторождения Ивдельского района Свердловской области 238
Pyzhyanov Yu.B., Kun F.V.
Geodynamic situation in the Tarniera deposit area of the Iwella district of the Sverdlovsk region

Рахмонов Т.З., Ходжаев Н.Б.
Исследование гидродинамических параметров дегазатора насыщенных растворов 241
Rakhmonov T.Z., Khojaev N.B.
Research of hydrodynamic parameters of degasser of saturated solutions

Рахмонов Т.З., Рахмонов У.К.
Компьютерные исследование эффективности пылеулавливающего аппарата
с подвижной насадкой 250
Rakhmonov T.Z., Rakhmonov U.K.
Computer study of the efficiency of a dust collector with a movable nozzle

Сабуров Х.М.
Эффективное закрепление подвижных песков вяжущими материалами местного производства 256
Saburov Kh.M.
Effective fastening of mobile sands with local materials by local production

Сабуров Х.М., Палвуаниязова Д.А., Жумабаев Б.А.
Разработка эффективных закрепителей песков и почв на основе местных
и вторичных ресурсов 258
Saburov Kh.M., Palvuaniyazova D.A., Jumabaev B.A.
Development efficient fixators sands and ground on base local and secondary resource

Садретдинов И.Ф., Гашникова С.А., Дегтярев П.Н.
Подбор аналогов катализатора этерификации для производства бутилакрилата
с применением ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа 260
Sadretdinov I.F., Gashnikova S.A., Degtyarev P.N.
Selection of analogues of an esterification catalyst for the production of butyl acrylate
using IR spectroscopy and thermogravimetric analysis

Селенова Б.С., Сабырова С.Ж.
Разработка оптимальной экстракционной системы для предварительного извлечения ПХБ
из загрязненных объектов 264
Selenova B.S., Sabyrova S.J.
Development of an optimal extraction system for the pre-extraction of PCBs from contaminated sites

Симонян Г.С.
Роль никеля в генезисе нефти 267
Simonyan G.S.
The role of nickel in the genesis of oil

Соттикулов Э.С., Джалилов А.Т.
Синтез и изучение нового модификатора для геополимера на основе формальдегида,
полиакриламида и метасиликата натрия 270
Sottikulov E.S., Jalilov A.T.
Synthesis and study of a new modifier for a geopolymer based on formaldehyde,
polyacrylamide and sodium metasilicate

Трусей И.В., Гуревич Ю.Л., Фадеев С.В., Ладыгина В.П.
Индикаторы восстановления грунтовы вод, загрязненных нефтепродуктами,
при стимуляции аборигенных микроорганизмов 273
Trusei I.V., Gurevich Yu.L., Fadeev S.V., Ladygina V.P.
Indicators of restoration of underground water contaminated with oil products
under stimulation of indigenous microorganisms

Тугашова Л.Г.
Применение модели Гаммерштейна в управлении ректификационной колонной 278
Tugashova L.G.
Application of the Hammerstein model in rectification column management

Тула Н.Б. угли, Тохтахунова Г.А.
Экологические проблемы, связанные с нефтегазовой промышленностью 282
Tula N.B. ugli, Tokhtakhunova G.A.
Environmental problems in the oil and gas industry

Усманова Г.А., Аюпова М.Б., Арифжанова М.
Новый способ очистки нефти от сероводородов 285
Usmanova G.A., Ayupova M.B., Arifjanova M.
New method for oil purification from hydrogen sulfur

Усманова Г.А., Аюпова М.Б., Арифжанова М.
Изучение технологических свойств полимеров применяемых в буровых растворах 287
Usmanova G.A., Ayupova M.B., Arifjanova M.
Study technologicals characteristic some polymers applicable in bore solution

Фасхутдинов Р.Р., Зайнуллин Р.З., Ромеро А.Э., Ахметова К.Р.
Эффективный метод оценки коммерческих катализаторов каталитического крекинга в лабораторных условиях 290
Faskhutdinov R.R., Zaynullin R.Z., Alberto R.E., Akhmetova K.R.
Effective method for evaluating commercial catalytic cracking catalysts in the laboratory

Федотова Н.А., Ахметзанова Р.Н., Емельянычева Е.А.
3D-моделирование установки производства водо-битумных эмульсий 300
Fedotova N.A., Akhmetzanova R.N., Emelyanycheva E.A.
3D-modeling of water-bituminous emulsions production unit

Хаджибаев Д.А., Рузматов И., Мухаммадиева Д.А., Эркабаев Ф.И.
Предварительное умягчение сточных вод модифицированным бентонитом 302
Hadzhibaev D.A., Ruzmatov I., Mukhammadieva D.A., Erkabaev F.I.
Pre-softening of wastewater with modified bentonite

Халайзаде Т.Р. оглы, Юсубов Ф.В. оглы
Математическое моделирование процесса каталитического крекинга 307
Khalayzadeh T.R. oglu, Yusubov F.V. oglu
Mathematical modeling of the catalytic cracking process

Хафизова С.Р., Нурисламова Р.Р.
Увеличение выхода пропана и бутана на абсорбционно-газофракционирующей установке 311
Khafizova S.R., Nurislamova R.R.
Increased yield of propane and butane in an absorption-gas fractionation unit

Хидоятова Н., Юсупов И.Н., Холбоев Б.М.
Изучение физико-коллоидных свойств полимеров применяемых в буровых растворах 314
Hidoyatova N., Yusupov I.N., Holboev B.M.
Study physic-kolloids characteristic some polymers applicable in bore solution

Черкасова Е.И., Мамукова Л.Н., Салахов И.И.
Технологии производства белых масел 316
Cherkasova E.I., Mamukova L.N., Salakhov I.I.
Technology of production of white oils

Шерстобитов Д.Н., Ермаков В.В.
Определение содержание нефтепродуктов в почве на основе спектральных характеристик видимого и ближнего инфракрасного диапазонов 322
Sherstobitov D.N., Yermakov V.V.
Determination of oil content in soil based on spectral characteristics of the visible and near infrared ranges

Шестерикова Р.Е., Дында В.А., Еремина М.С.
Переработка подтоварных вод с получением товарных продуктов 326
Shesterikova R.E., Dynda V.A., Eremina M.S.
Processing of extracted waters with production of commercial products

Шурак А.А., Шагарова А.А.
Оценка энергоэффективности сушилок на основе эксергетического анализа 330
Shurak A.A., Shagarova A.A.
Evaluation of energy efficiency of dryers based on exergy analysis

Шухтуева А.А., Чуракова С.К., Маннанов Т.И., Курочкин А.В.
Система разделения процесса дегидроциклодимеризации углеводородов C_3–C_5 335
Shukhtueva A.A., Churakova S.K., Mannanov T.I., Kurochkin A.V.
Dehydrocyclelodime hydrocarbon separation system C_3–C_5

Юсубов Ф.В. оглы
Исследование термодинамики и управление процесса адсорбции многокомпонентных систем 337
Yusubov F.V. oglu
Study of thermodynamics and control of the adsorption process of multicomponent systems

Юсупов И.Н., Панжиев У.Р., Мухамедгалиев Б.А.
Новые иониты для очистки сточных вод нефтегазовой промышленности 340
Yusupov I.N., Panjiev U.R., Mukhamedgaliev B.A.
A new ionites for purification of sewage waters of oil and gas industry

Ядреева Н.А., Герасимова Л.В.
Антропогенное влияние угольной промышленности на окружающую среду 342
Yadreeva N.A., Gerasimova L.V.
Anthropogenic impact of the coal industry on the environment

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*****

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

УДК 628.312

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СООРУЖЕНИЙ И ОБЪЕКТОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

●●●●●

PROBLEMS OF WATER SUPPLY POLLUTION DURING THE OPERATION OF STRUCTURES AND FACILITIES IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Абакумова Валерия Владимировна
инженер-проектировщик второй категории
промтехсантехнического отдела,
ГК «МЕТПРОМ»
valeri_ya_vladimirovna@mail.ru

Зотов Николай Ильич
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Городское строительство и хозяйство»,
Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры
zotovnikolay@ukr.net

Шахов Георгий Георгиевич
студент I курса бакалавриата,
кафедра «Водоснабжение и водоотведение»,
Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры
noshkololo@gmail.com

Аннотация. Такой взгляд будет интересен специалистам в области технологических регламентов по эксплуатации объектов нефтегазодобывающих заводов с учётом особенностей качества воды для технологического процесса добычи нефти, газа и при их переработке.

Ключевые слова: качество воды, подземные воды, водопотребление, водоотведение, сточные воды нефтегазового предприятия, охрана водных объектов, методы очистки, сброс загрязняющих веществ.

Abakumova ValeriyaVladimirovna
Design Engineer of the second category
of industrial technological sanitary
technical Department,
Group of Companies «METPROM»
valeri_ya_vladimirovna@mail.ru

Zotov Nikolay Ilich
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Urban construction and economy,
Donbas national Academy of civil engineering
and architecture
zotovnikolay@ukr.net

Shahov Georgy Georgievich
Student of a Baccalaureate's,
Water supply and sanitation,
Donbas national Academy of civil engineering
and architecture
noshkololo@gmail.com

Annotation. This view will be of interest to specialists in the field of technological regulations for the operation of oil and gas production plants, taking into account the characteristics of water quality for the technological process of oil and gas production and processing.

Keywords: water quality, underground water, water consumption, water disposal, waste water of an oil and gas enterprise, protection of water bodies, treatment methods, discharge of pollutants.

Использование воды имеет обширный диапазон по применению и требованиям к качеству очищенной воды при всех технологических и вспомогательных процессах, и в равной мере для бытовых нужд нефтегазодобывающих производств, как при непосредственной добыче нефти и газа, так и при их переработке.

Нефтегазодобывающие заводы – водозависимые предприятия, чьи производственные циклы связаны с использованием больших объемов воды. При бурении скважин для очистки застоя от выбуренной породы и выноса её на поверхность широко применяют как пресные, так и минерализованные воды. Сегодня добывается более 86 % нефти, на 1 т добытой нефти требуется от 2 до 15 м^3 воды (в зависимости от системы заводнения). [1]

Подземные воды являются одним из важнейших факторов формирования залежи. Потребление воды отраслью составляет более 800 млн м^3. [1, 3] То есть, вода имеет колоссальный объём в нефтяной промышленности, так как она обеспечивает бесперебойный режим работы технического оборудования для технологического процесса получения конечного товарного продукта.

Надежность технологических систем оборудования и агрегатов осуществляется с помощью бесперебойной работы водоснабжения. [7]

Прекращение подачи воды даже на короткое время может нарушить технологическую взаимосвязь, а в некоторой степени привести к аварии и загрязнении окружающей среды. Вследствие этого, принято применять оборотное водоснабжение, резервное оборудование и очистку воды.

Особенностью водоснабжения является непрерывность функционирования, которое обеспечивается при выполнении специальных мероприятий при проектировании, принятых инженерных решений при строительстве и нормальной эксплуатации.

Это обусловливается тем, что вода является незаменимым ресурсом в производственных процессах нефтегазовой отрасли (рис. 1).

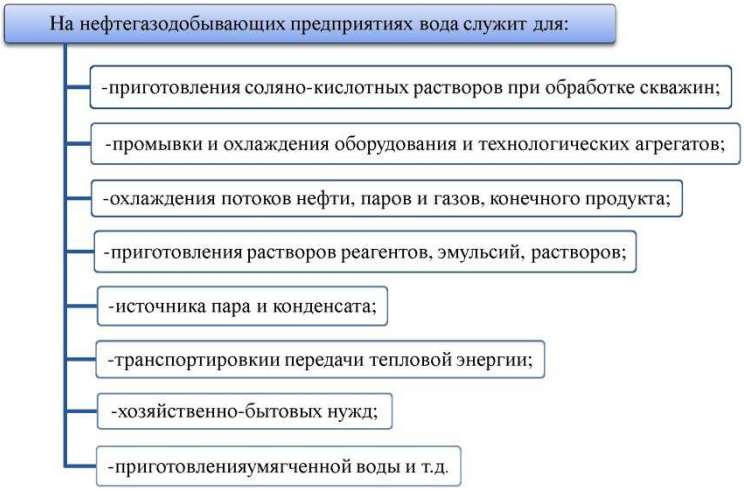


Рисунок 1 – Водопотребление при организации производственных циклах нефтегазодобывающих предприятиях

Большое влияние нефтегазодобывающих предприятий на окружающую среду имеет принципиальное значение, ведь они являются колоссальными источниками загрязнения природных вод, тем не менее, они прямо или косвенно могут оказывать воздействие на поверхностные (реки, озера, болота) и подземные воды пресных водоносных горизонтов (рис. 2).

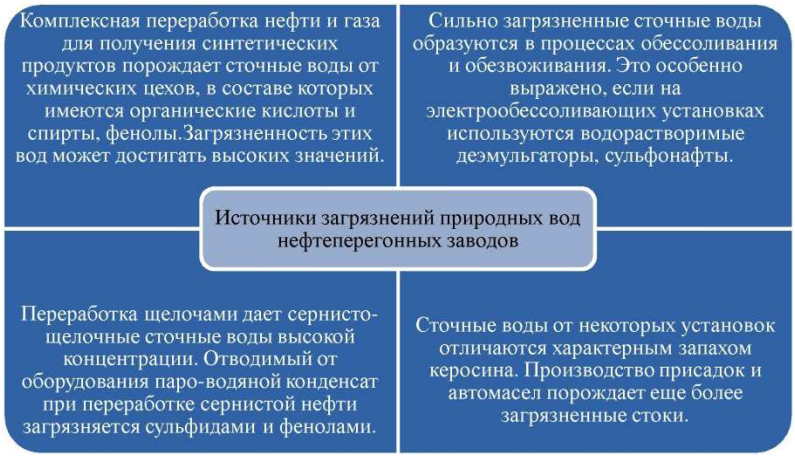


Рисунок 2 – Источники загрязнения природных вод нефтегазодобывающих предприятий

Загрязнение воды происходит при сборе, подготовке, транспорте и хранении нефти, газа, воды (рис. 3). В итоге объемы разлитой нефти, как правило, превышают объем остальных загрязнений. [2, 3]

Это обусловлено:

– большой протяженностью трубопроводной сети, которая достигает 100 км для среднего промысла;

– невозможно предугадать место порыва трубопроводов и коллекторов или обнаружить мгновенно небольшие порывы.

В зависимости от сложившейся ситуации необходимо принимать те или иные меры для защиты трубопровода для предотвращения аварий на трубопроводном транспорте. Для этого при эксплуатации трубопровод подвергают осмотрам и анализу по определению просадки, наличии деформации. Если были допущены ошибки при проектировании или строительстве, потребуются дополнительные затраты на ремонтные работы и устранение этих ошибок. [4]

Сточные воды нефтегазового предприятия – это образующиеся жидкие отходы в производственной деятельности и хозяйственно – бытового функционирования предприятия. Производственные сточные воды поступают от насосных станций, котельных, бондарных, камер пуска и приема скребка, установок пропарки бочек и в виде утечки загрязненной воды и нефтепродуктов из технологического оборудования, лабораторий, гаражей, разливочных камер, технологических площадок. На состав сточных вод влияет природный состав пластовых вод и применяемые реагенты при добыче, переработке и подготовке нефти (рис. 4).

Нефтепромысловые сточные воды могут оказать отрицательное влияние на состояние водоснабжения населения. Обнаружено, например, что частые аварийные порывы водоводов сточных вод цехов ППД, подготовки и перекачки нефти в местах водопользования населения пос. Шкапово, Озеровка, Мели-

соново и других районов размещения ПО «Башнефть» привели к попаданию стоков в подземные воды и резко ухудшили состав воды в колодцах и родниках населенных пунктов. [1]

Рисунок 3 – Источники загрязнения окружающей среды при эксплуатации нефтегазодобывающих предприятий

Рисунок 4 – Сточные воды нефтегазового предприятия

Анализ водопользования и водоотведения связан со спецификой нефтегазовой промышленностью, необходим для определения объемов, направления расхода воды, рационального использования воды на нефтегазодобывающих предприятиях, характера загрязнения сточных вод и связанных с этими проблемами очистки (рис. 5).

По охране водных объектов от загрязнения приоритетным является полное прекращение сброса неочищенных сточных вод, так как к ним предъявляются очень жесткие требования. [6]

Вследствие чего, в зависимости от различных свойств производственных сточных вод, в которых содержится огромное количество агрессивных химических веществ, основными рекомендованными методами очистки служат следующие: механический, химический, физико-химический и биохимический метод.

Механическим способом избавляются от нерастворимых включений. В большинстве случаев эта стадия является предварительной и используется в сочетании с другими видами очистки. Данная методика включает три этапа: отстаивание, процеживание и фильтрование.

Химический способ очистки сточных вод основан на применении химикатов, результатом чего становится один из трех процессов: нейтрализация, окисление и восстановление.

Физико-химическая обработка изымает из сточной воды тонкодисперсные неорганические вещества, разрушает органические соединения. Включает в себя коагуляцию, флотацию.

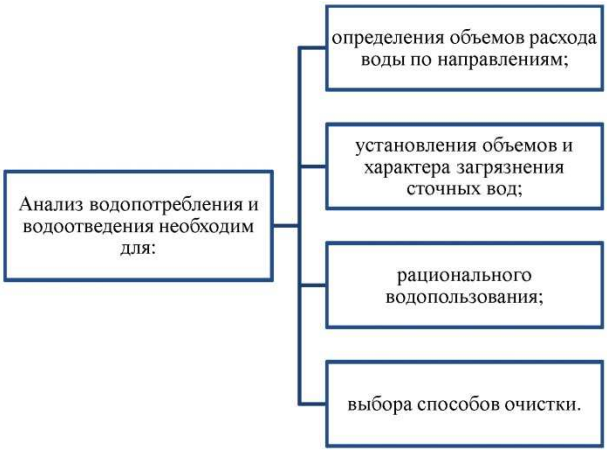


Рисунок 5 – Анализ водопотребления и водоотведения нефтегазового предприятия

При биохимическом методе помимо химических реагентов применяют различные микроорганизмы, употребляющие органические загрязнения в качестве пищи. Применяют в сочетании с другими видами очистки.

Уменьшение сброса загрязняющих веществ возможно:

– при рациональном водопользовании;
– за счет повышения уровня очистки сбрасываемых вод;
– за счет применения замкнутых систем водоснабжения (оборотное водоснабжение).

Экономия природного ресурса достигается за счет повсеместного использования новых технологических процессов, внедрения аппаратов воздушного охлаждения взамен водяного, максимально возможного возврата очищенных сточных вод в системы оборотного водоснабжения предприятия. [5]

Выводы. Требования, предъявляемые к качеству воды, могут быть различными. Для оценки качества пластовых, природных и сточных вод их образцы подвергают анализу. На основании результатов анализа делаются выводы о пригодности воды для конкретного вида потребления, возможности применения тех или иных методов очистки для технологических процессов нефтегазового производства и сброса промышленных стоков. В нефтегазовой промышленности для снижения воздействия на окружающую среду, в том числе на поверхностные и подземные воды, необходимо переходить на замкнутые и ресурсосберегающие технологические циклы оборотного водоснабжения.

Литература:

1. Значение воды в нефтяной промышленности [Электронный ресурс]. – URL : https://lektsii.org/6-14582.html, свободный.
2. Добыча нефти и газа [Электронный ресурс]. – URL : http://oilloot.ru/350-zagryaznenie-pochvy-i-vody-pri-sbore-podgotovke-transporte-i-khranenii-nefti-gaza-i-vody, свободный.
3. Загрязнение окружающей среды при добыче, сборе и подготовке нефти [Электронный ресурс]. – URL : https://helpiks.org/4-11803.html, свободный.
4. Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М. : Недра 1997. – 482 с.
5. Оборотное водоснабжение нефтеперегонных заводов промышленности [Электронный ресурс]. – URL : https://www.vo-da.ru/oborotnoe-vodosnabjenie, свободный.
6. Lebedik E.A. Quality control of circulating water of water heat exchange equipment / E.A. Lebedik, I.V. Sharikov, V.V. Zheleznov // International research journal. – 2015. – № 11(42). – P. 57–60.
7. Evaluation of technical condition of water supply networks on undermined territories [Electronic resource]. – URL : https://elibrary.ru/item.as29670, free.

References:

1. The value of water in the oil industry [Electronic resource]. – URL : https://lektsii.org/6-14582.html, free.
2. Oil and gas production [Electronic resource]. – URL : http://oilloot.ru/350-zagryaznenie-pochvy-i-vody-pri-sbore-podgotovke-transporte-i-khranenii-nefti-gaza-i-vody, free.
3. Environmental pollution in the production, collection and preparation of oil [Electronic resource]. – URL : https://helpiks.org/4-11803.html, free.
4. Bulatov A.I., Makarenko P.P., Shemetov V.U. Environmental Protection in the oil and gas industry. – M. : Nedra 1997. – 482 p.
5. Recycling water supply of oil refineries of industry [Electronic resource]. – URL : https://www.vo-da.ru/oborotnoe-vodosnabjenie, free.
6. Lebedik E.A. Quality control of circulating water of water heat exchange equipment / E.A. Lebedik, I.V. Sharikov, V.V. Zheleznov // International research journal. – 2015. – № 11(42). – P. 57–60.
7. Evaluation of technical condition of water supply networks on undermined territories [Electronic resource]. – URL : https://elibrary.ru/item.as29670, free.

УДК 546.05+661.183.2

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕШЛАМА С РИСОВЫМИ ОТХОДАМИ

●●●●●

JOINT TREATMENT OF OIL SLUDGE WITH RICE WASTE

Аппазов Нурбол Орынбасарулы
кандидат химических наук, профессор,
директор института химических исследований и технологий,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата
nurasar.82@mail.ru

Базарбаев Баурат Маликулы
инженер лаборатории инженерного профиля
«Физико-химические методы анализа»,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата
fbinbbm@mail.ru

Диярова Бану Маралбеккызы
PhD-докторант по специальности 6D060600 – Химия,
Казахский национальный женский педагогический университет
banu_92_06@mail.ru

Шурагазиева Асель Торебековна
магистрант по специальности 6M072000 – Химическая технология неогранических веществ,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата
assel.290982@mail.ru

Жаппарбергенов Рахметулла Умирбекович
магистр технических наук, научный сотрудник,
Институт химических исследований и технологий,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата
ulagat-91@mail.ru

Акылбеков Нургали Икрамович
PhD, руководитель лаборатории инженерного профиля
«Физико-химические методы анализа»,
заместитель директора института химических исследований и технологий,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата
nurgali_089@mail.ru

Аннотация. Проведен со-термолиз рисовой шелухи и соломой с нефтешламом с целью получения широкоприменяемого адсорбента – активированный уголь. Карбонизацию проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей при температуре 500 ºС и активацию карбонизата осуществляли водяным паром при температуре 800 ºС. Изучено влияние соотношения исходных компонентов сырья (шелуха / солома : нефтешлам) на свойства продукта.
Оптимальным соотношением для со-термолиза шелуха : нефтешлам является 9 : 1 (по массе), соответственно. Оптимальным условием получения активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама является температура карбонизации 500 ºС с продолжительностью 100 мин, активации карбонизата при температуре 850 ºС и при соотно-

Appazov Nurbol Orynbasaruly
Candidate of Chemical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Chemical Research and Technology,
Kyzylorda State University named after Korkyt Ata
nurasar.82@mail.ru

Bazarbayev Baurat Malikuly
Engineer of the laboratory of engineering profile «Physical and chemical methods of analysis»,
Kyzylorda State University named after Korkyt Ata
fbinbbm@mail.ru

Diyarova Banu Maralbekkyzy
PhD Doctoral Student in 6D060600 – Chemistry,
Kazakh National Teacher Training University for Women
banu_92_06@mail.ru

Shuragazieva Asel Torrebekovna
Master's degree 6M072000 – Chemical Technology of Neogranic Substances,
Kyzylorda State University named after Korkyt Ata
assel.290982@mail.ru

Zhapparbergenov Rakhmetulla Umirbekovich
Master of Technical Sciences,
Research Associate,
Institute for Chemical Research and Technology,
Kyzylorda State University named after Korkyt Ata
ulagat-91@mail.ru

Akylbekov Nurgali Ikramovich
PhD, Head of the Engineering Profile Laboratory «Physical and chemical methods of analysis»,
Deputy Director, Institute of Chemical Research and Technology,
Kyzylorda State University named after Korkyt Ata
nurgali_089@mail.ru

Annotation. Co-thermolysis of rice husk and straw with oil sludge was carried out in order to obtain a widely used adsorbent – activated carbon. Carbonization was carried out in a tubular furnace made of stainless steel at a temperature of 500 °C and the activation of carbonization was carried out with water vapor at a temperature of 800 °C. The influence of the ratio of the initial components of the raw material (husk / straw : oil sludge) on the properties of the product was studied. The optimal ratio for co-thermolysis of the husk: oil sludge is 9 : 1 (by weight), respectively. The optimal condition for the production of activated carbon by co-thermolysis of rice straw and oil sludge is a carbonization temperature of 500 °C with a duration of 100

шении вода:карбонизат = 2 : 1. Изучены такие пока-затели, как адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги и насыпная плотность. Микроструктуры полученных активированных углей изучали на сканирующем растровом электронном микроскопе. Активированный уголь полученный совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9 : 1 соответствует активированному углю марки ДАК. Полученный продукт на основе рисовой соломы и нефтешлама соответствует активированным углям марки БАУ-МФ, БАУ-А и БАУ-Ац.

Ключевые слова: активированный уголь, рисовая шелуха, рисовая солома, нефтешлам, со-термолиз, карбонизация, активация карбонизата.

min, activation of the carbonizate at a temperature of 850 °C and with a ratio of water:carbonizate = 2 : 1. Indices such as iodine adsorption activity, total pore volume in water, mass fraction of moisture, and bulk density were studied. The microstructures of the obtained activated carbons were studied on a scanning scanning electron microscope. Activated carbon obtained by the joint processing of rice husk and oil sludge in a ratio of 9 : 1 corresponds to activated carbon brand DAK. The resulting product based on rice straw and oil sludge corresponds to the activated carbons BAU-MF, BAU-A and BAU-Ats.

Keywords: activated carbon, rice husk, rice straw, oil sludge, co-thermolysis, carbonization, activating of carbonizate.

Активированный уголь находит широкое практическое применение в очистке воздуха и газов, в обесцвечивании и очистки жидкостей и растворов, в водоподготовке, в качестве катализаторов и носителей катализаторов, в медицине, в табачном производстве и т.д. [1].

Важнейшим сырьем для получения активного угля, являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, каменные и бурые угли, а также полукокс бурых углей. Известны способы получения активированного угля из фруктовых косточек, скорлупы орехов, сельскохозяйственных отходов, отходов бумажного производства, мусора, осадков сточных вод, изношенных резиновых покрышек, отходов производства синтетических полимеров и т.д., которые не нашли широкого промышленного применения [1–5].

Известны способы получения активированного угля из растительных отходов, в частности из отходов ячменя (шелуха и некондиционное зерно) и из соломы рапса [6, 7]. Авторы [8, 9] в исследованиях использовали кукурузные початки в качестве сырья для производства активированного угля. Активацию проводили с использованием диоксида углерода при температурах 800–900 °С, времени активации 20–120 мин и степени обжига 1–71 %.

Имеются работы по получению высокопористого активного угля из рисовой шелухи, который имеет селективную сорбционную активность на ионы свинца [10, 11]. Имеются сведения, что совместная переработка рисовой шелухи с политетрафторэтиленом показывает высокую пористую структуру [3].

Авторами [12] получен активированный уголь из рисовой шелухи, карбонизацию проводят при температуре 500–700 ºС с выдержкой 100–120 мин, активацию осуществляют при температуре 780–800 ºС при расходе водяного пара 2,0–2,5 кг на 1 кг карбонизированного продукта. Адсорбционная активность по йоду активированного угля полученного данным способом составляет 20–25 %. Недостатком данного способа является низкая адсорбционная активность.

Активированные угли, получены из рисовой шелухи путем активации с помощью фосфорной кислотой [13–16], а также получен активированный уголь из рисовой шелухи методом активации с фосфорной кислотой в одностадийном процессе [17].

Ранее нами был получен активированный уголь из рисовой соломы и шелухи [18], а также совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама [19].

При проведении со-термолиза используются многокомпонентные смеси или композиты, различных по своей природе органических материалов с целью получения синергизма термолиза компонентов и, соответственно, улучшения выхода и селективности вторичных продуктов. Процессы со-карбонизации смесей техногенного сырья и природных углеродных материалов с целью получения твердых пористых сорбентов относительно новая и малоизученная область применения со-термолиза к задачам переработки органического сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая шелуха и солома была измельчена до порошкового состояния на лабораторной мельнице.

Со-термолиз рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм при температуре 500 ºС и активацией карбонизата водяным паром при температуре 800 ºС.

Со-термолиз смеси рисовой соломы и нефтешлама проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм. В печь помещают смесь из 9 г рисовой соломы и 1 г нефтешлама (оптимальное соотношение согласно работе [19]), карбонизацию проводили при температурах 350–500 ºС. Затем с нижней части трубчатой печи подключается сосуд для подачи пара воды при температуре 750–900 ºС.

Поверхность полученных активированных углей изучали на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 LV фирмы JEOL (Япония).

Свойства полученных активированных углей (адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги, насыпная плотность) определяли по известной методике [20–23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная переработка рисовой шелухи и нефтешлама проводили по общей методике: в трубчатую печь помещают смесь рисовой шелухи и нефтешлама в различных соотношениях (табл. 1), герметизируют и осуществляют карбонизацию со скоростью подъема температуры 10 ºС в минуту до 500 ºС и выдерживают при этой температуре 100 мин. Затем с нижней части трубчатой печи подключается сосуд для подачи пара воды с расходом 2 : 1 на массу карбонизата. Активацию проводят при температуре 800 ºС.

Физико-химические показатели полученного активированного угля показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Совместная переработка рисовой шелухи и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований				
Массовое соотношение рисовой шелухи и нефтешлама	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4	5 : 5
Выход карбонизата, мас. %	42,7	40,6	36,8	33,7	33,0
Выход активированного угля, мас. %	35	32,4	29,4	26,6	26,2
Адсорбционная активность по йоду, %	46,99	43,18	38,10	31,75	26,67
Суммарный объем пор по воде, $см^3/г$	1,41	1,38	1,31	1,28	1,20
Массовая доля влаги, %	4,1	4,5	4,9	5,1	5,3
Насыпная плотность, $г/дм^3$	201,4	207,9	211,3	213,2	220,8

Со-термолиз смеси рисовой соломы и нефтешлама проводили со скоростью подъема температуры 10 ºС в минуту до необходимой температуры (350–500 ºС) и выдерживали при данных температурах 50–150 мин. Выход карбонизата при со-термолизе в различных условиях составляет 27,9–32,5 %. Активацию карбонизата проводили парами воды с расходами воды на массу карбонизата 1–4 : 1 при температурах 750–900 ºС. Выход активированного угля составляют 20,0–29,0 % от массы взятой смеси соломы и нефтешлама.

Оптимальным условием получения активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама является температура карбонизации 500ºС с продолжительностью 100 мин, активации карбонизата при температуре 850ºС и при соотношении вода:карбонизат = 2 : 1. Адсорбционная активность по йоду полученного таким способом активированного угля составляет 94,03 % (табл. 2).

Выход и физико-химические параметры полученного активированного угля показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Со-термолиз рисовой соломы и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований										
Температура карбонизации, ºС	500	350	400	450	500	500	500	500	500	500	500
Продолжительность карбонизации, мин	100	100	100	100	100	100	50	150	100	100	100
Выход карбонизата, мас. %	31,1	32,5	31,6	30,8	31,1	31,1	31,6	27,9	31,1	31,1	31,1
Температура активации карбонизата, ºС	850	800	800	800	750	900	850	850	850	850	850
Соотношение вода:карбонизат	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	3:1	4:1	1:1
Выход активированного угля, мас. %	22,1	25,2	24,6	27,3	28,3	24,0	22,4	20,0	25,3	25,0	29,0
Адсорбционная активность по йоду, %	94,03	60,97	51,84	49,29	73,34	92,71	45,58	42,24	31,75	35,56	30,47
Суммарный объем пор по воде, $см^3/г$	2,12	1,43	1,99	0,98	1,93	1,35	0,94	1,51	1,09	1,13	2,20
Массовая доля влаги, %	0,06	0,52	0,85	0,41	0,58	1,26	7,20	0,32	1,68	1,09	2,33
Насыпная плотность, $г/дм^3$	144,7	154,0	142,4	141,9	143,2	168,0	167,3	149,9	117,7	124,3	114,9

Микрофотографии активированных углей приведены на рисунках 1 и 2, на рисунках можно увидеть развитую пористую структуру полученных сорбентов.

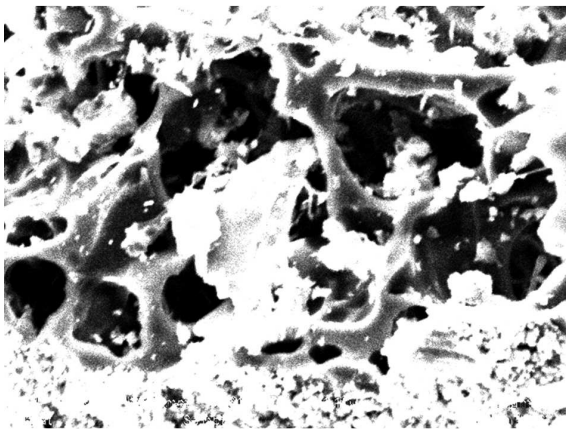


Рисунок 1 – Микрофотография активированного угля полученной из рисовой шелухи и нефтешлама

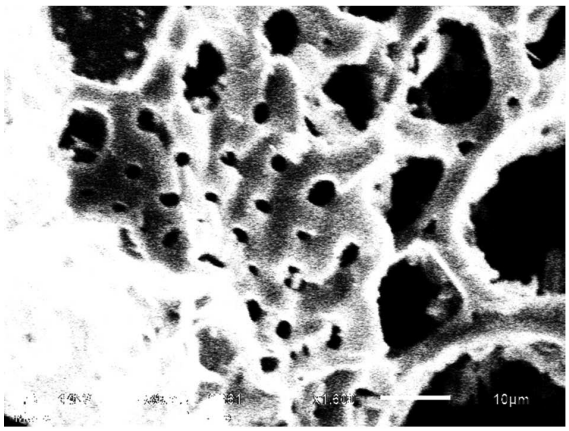


Рисунок 2 – Микрофотография активированного угля полученной со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама

По результатам экспериментальных исследований, полученный продукт при совместной переработке рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9 : 1 соответствует активированному углю марки ДАК (ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый). Полученный продукт при совместной переработке рисовой соломы и нефтешлама в соотношениях 9 : 1, при температуре карбонизации 500ºС с продолжительностью 100 мин, при температуре активации 850 ºС в соотношении вода:карбонизат = 2 : 1 (самый оптимальный), соответствует активированным углям марки БАУ-МФ, БАУ-А и БАУ-Ац (ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый).

Использование предлагаемых способов получения активированного угля по сравнению с известным способом обеспечивает высокую адсорбционную активность и в качестве сырья предлагается использовать рисовую шелуху и солому с нефтешламом. Результаты исследований позволяют рационально использовать природные ресурсы и имеют природоохранное значение.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки МОН РК за счет грантового финансирования AP05134356.

Литература:

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
2. Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // Biomass and Bioenergy. – 2017. – V. 106. – P. 43–50. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.
3. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk / Yeru Liang [et al.] // ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript. – 2017. – V. 5. – № 8. – P. 7111–7117. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.
4. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications / Wenli Zhang [et al.] // Energy. – 2017. – V. 128. – P. 618–625. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.
5. Пред. патент РК № 15933. Способ получения карбонизированного сорбента для извлечения золота из растворов / Мансуров З.А., Мансурова Р.М., Николаева А.Ф., Васильев Д.Г.; дата опубл. 15.07.2005. Бюл. № 7.
6. Патент РФ № 2315712 на изобретение. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Хоанг Ким Бонг, Тимофеев В.С., Тёмкин О.Н., Гафаров И.Г., Тимошенко А.В., Артамонова Т.В., Горбачева О.В., Кольвах И.П., Мишулин Г.М., Щепакин М.Б., Кожура Е.А., Хазиев Р.М., Ватолин А.К.; дата опубл. 27.01.2008.
7. Патент РФ № 2527221 на изобретение. Способ получения активного угля из растительных отходов / Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В., Харламов С.А., Спиридонов Ю.Я., Гурьянов В.В., Дмитрякова Е.Е.; дата опубл. 27.08.2014.
8. Aworn A. Preparation of CO2 activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption / A. Amphol, T. Paitip, N. Woranan // Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp. – 2009. – V. 333. – № 1–3. – P. 19–25.
9. Chang Ch-F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO2 and Steam / Ch-F. Chang, Ch-Y. Chang, W-T. Tsai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 232. – № 1. – P. 45–49.
10. Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 180, 012151. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.
11. Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na2CO3) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 180, 012149. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.
12. Патент РФ № 2609802 на изобретение. Способ получения активного угля из растительного сырья / Клушин В.Н., Тху Аунг Си, Мухин В.М., Вин Мьинт Со, Нистратов А.В., Воропаева Н.Л.; дата опубл. 06.02.2017. Бюл. № 4.

13. Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 235. – № 1–3. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

14. Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 272. – № 1. – P. 28–34. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.

15. Rahman I.A., Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. – 2005. – V. 96. – № 14. – P. 1578–1583. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.

16. Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 43. – № 8. – P. 1832–1838. DOI: 10.1021/ie034093f.

17. Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 100. – № 1–3. – P. 12–19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.006.

18. Аппазов Н.О., Жусупбек У.А., Турманов Р.А., Любчик С.Б., Любчик А.И., Любчик С.И., Лыгина О.С., Байназарова С.Р., Базарбаев Б.М. Патент на полезную модель № 3892. Способ получения активированного угля из рисовой соломы и шелухи. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 19.04.2019. – № 16.

19. Аппазов Н.О., Турманов Р.А., Байназарова С.Р., Диярова Б.М., Шурагазиева А.Т., Джиембаев Б.Ж., Лыгина О.С., Любчик А.И., Курманбаев Р.Х. Патент на полезную модель № 3821. Способ получения активированного угля из рисовой шелухи и нефтешлама. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 05.04.2019. – № 14.

20. ГОСТ 6217. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003.

21. ГОСТ 17219. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М. : Издательство стандартов, 1988.

22. ГОСТ 12597. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – М. : Издательство стандартов, 1989.

23. ГОСТ 16190. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М. : Издательство стандартов, 1970.

References:

1. Kinle H., Bader E. Active carbons and their industrial application. – L. : Chemistry, 1984. – 216 p.

2. Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // Biomass and Bioenergy. – 2017. – V. 106. – P. 43–50. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.

3. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk / Yeru Liang [et al.] // ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript. – 2017. – V. 5. – № 8. – P. 7111–7117. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.

4. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications / Wenli Zhang [et al.] // Energy. – 2017. – V. 128. – P. 618–625. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.

5. Patent of the Republic of Kazakhstan № 15933. A method of obtaining a carbonized sorbent for the extraction of gold from solutions / Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Nikolaeva A.F., Vasiliev D.G.; publ. date 07/15/2005. Bull. Number 7.

6. RF patent № 2315712 for the invention. A method of producing activated carbon from agricultural waste / Hoang Kim Bong, Timofeev V.S., Tyomkin O.N., Gafarov I.G., Timoshenko A.V., Artamonova T.V., Gorbacheva O.V., Kolvakh I.P., Mishulin G.M., Schepakin M.B., Kozhura E.A., Khaziev R.M., Vatolin A.K.; publ. date 01/27/2008.

7. RF patent № 2527221 for the invention. A method of producing activated carbon from plant waste / Mukhin V.M., Voropaeva N.L., Karpachev V.V., Kharlamov S.A., Spiridonov Yu.Ya., Guryanov V.V., Dmitryakova E.E.; publ. date 08/27/2014.

8. Aworn A. Preparation of CO2 activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption / A. Amphol, T. Paitip, N. Woranan // Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp. – 2009. – V. 333. – № 1–3. – P. 19–25.

9. Chang Ch-F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO2 and Steam / Ch-F. Chang, Ch-Y. Chang, W-T. Tsai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 232. – № 1. – P. 45–49.

10. Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 180, 012151. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.

11. Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na2CO3) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 180, 012149. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.

12. RF patent № 2609802 for invention. A method of producing activated carbon from plant materials / Klushin V.N., Thu Aung Si, Mukhin V.M., Vin Myint So, Nistratov A.V., Voropaeva N.L.; publ. date 02/06/2017. Bull. Number 4.

13. Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 235. – № 1–3. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

14. Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 272. – № 1. – P. 28–34. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.

15. Rahman I.A., Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. – 2005. – V. 96. – № 14. – P. 1578–1583. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.

16. Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 43. – № 8. – P. 1832–1838. DOI: 10.1021/ie034093f.

17. Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 100. – № 1–3. – P. 12–19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006. 10.006.

18. Appazov N.O., Zhusupbek U.A., Turmanov R.A., Lyubchik S.B., Lyubchik A.I., Lyubchik S.I., Lygina O.S., Bainazarova S.R., Bazarbaev B.M. Utility Model Patent № 3892. A method of producing activated carbon from rice straw and husk. Industry own. Officer bull. – 04/19/2019. – № 16.

19. Appazov N.O., Turmanov R.A., Bainazarova S.R., Diyarova B.M., Shuragazieva A.T., Dzhimbaev B.Zh., Lygina O.S., Lyubchik A.I., Kurmanbaev R.Kh. Utility Model Patent № 3821. A method of producing activated carbon from rice husk and oil sludge. Industry own. Officer bull. – 04/05/2019. – № 14.

20. GOST 6217. Crushed active charcoal. Technical conditions – M. : IPK Standards Publishing House, 2003.

21. GOST 17219. Active coals. Method for determining the total pore volume by water. – M. : Publishing house of standards, 1988.

22. GOST 12597. Sorbents. A method for determining the mass fraction of water in activated carbons and catalysts based on them. – M. : Publishing house of standards, 1989.

23. GOST 16190. Sorbents. Method for determining bulk density. – M. : Publishing house of standards, 1970.

УДК 66.074.5

СПОСОБ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

●●●●●

METHOD FOR CLEANING GASES FROM VARIOUS GAS MIXTURES

Байрамова Айгюн Сеймур кызы
инженер,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
aygun.b74@mail.ru

Bayramova Aygun Seymur qizi
Engineer,
Azerbaijan State Oil and Industry University
aygun.b74@mail.ru

Аннотация. Математическая модель процесса учитывает распределение температуры в зоне массообмена адсорбера в неподвижном слое адсорбента. Получена зависимость $\theta = f(F_0)$. Следует отметить, что при повышенных концентрациях адсорбтива тепловой эффект оказывает существенное влияние на протекание процесса адсорбции в неподвижном слое адсорбента в переходном режиме. Нами также получено математическое описание теплообмена промышленных адсорберов.

Ключевые слова: тепломассообмен, массотеплообмен, адсорбтив, адсорбер, моделирование, температуропроводность.

Annotation. The mathematical model of the process takes into account the temperature distribution in the mass transfer zone of the adsorbent in the stationary adsorbent layer. The dependence $\theta = f(F_0)$ is obtained. It should be noted that at elevated concentrations of the adsorbent, the thermal effect has a significant effect on the course of the adsorption process in the stationary layer of the adsorbent in the transition mode. We also obtained a mathematical description of the heat exchange of industrial adsorbers.

Keywords: heat and mass transfer, mass heat exchange, adsorbent, adsorber, modeling, thermal conductivity.

Проблемы моделирования тепломассообмена процесса адсорбции в неподвижном слое адсорбента при повышенных концентрациях тепловой эффект оказывает существенное влияние на протекание адсорбционного процесса и нуждается в учете. Скорость, равновесное состояние тепломассообменных процессов, имеют большое значение при определении эффективности работы адсорбционных аппаратов. В случае неизотермической адсорбции очень важно иметь возможность предсказывать ход изменения температуры неподвижного слоя адсорбента со временем, так, как, экономически оказывается наиболее выгодным производить отбор продукта из промышленного адсорбера до установления равновесного состояния, т.е. при переходном режиме.

Получено математическое описание теплообмена промышленных адсорберов. Разработанная математическая модель позволяет определить за каждый момент времени температуру в неподвижном слое адсорбента (на примере процесса адсорбционной очистки газовых смесей CO_2, H_2S, NO_2 цеолита NaX). Для моделирования тепломассообмена использовано уравнение теплопроводности, т.е. дифференциальные уравнения параболического типа. Цель исследования тепломассообмена за каждый момент времени в неподвижном слое и определение тепломассообмен между газовым потоком и неподвижным слоем цеолита NaX.

Как известно, тепловой эффект процесса адсорбции жидкой или газовой среды может привести к появлению внутри слоя адсорбента промышленного адсорбера градиентов температуры, и в этом случае различное значение температуры по длине слоя адсорбента может оказать существенное влияние на процесс адсорбции [1, 2].

Теплота адсорбции, повышая внутреннюю температуру слоя адсорбента и адсорбтива, отрицательно влияет на поглощение нежелательных компонентов газовой смеси. Это влияние особенно значительно в случае высокой концентрации поглощаемого компонента в газовом потоке и большого диаметра промышленного адсорбера. В случае неизотермической адсорбции выделяющееся тепло частично уносится потоком газа, частично остается в неподвижном слое адсорбента. Кроме того, в производственных условиях технологические аппараты, в том числе промышленные адсорберы обычно, работают в зимних и летних условиях. Тепломассообмен в адсорбционных процессах является наиболее узким местом. Поэтому при проектировании промышленных адсорберов и реконструкции стадии процесса адсорбции необходимо проводить тепломассообменные расчеты. Для проведения этих расчетов не обходится без создания математической модели тепломассообмена адсорбционных процессов.

В связи с этим возникает необходимость создания математического описания теплообмена адсорбционных аппаратов.

Основой математического моделирования промышленных адсорберов в неподвижном слое адсорбента является математическое описание тепломассообмена на отдельном зерне адсорбента.

Для моделирования используем уравнение теплопроводности – дифференциальных уравнений параболического типа:

$$\frac{1}{c^2}\cdot\frac{\partial m}{\partial \tau}-\frac{\partial^2 m}{\partial l^2}=0. \qquad (1)$$

Обозначим через m – температуру, τ – время, l – координату слоя адсорбента, c – температуропроводность.

Принимаем m = m(l, τ); l $\in$ [h1, h2]; $\tau \in [\tau_1, \tau_2]$.

$\frac{\partial m}{\partial \tau}$ – описывает изменения температуры по времени.

$\frac{\partial^2 m}{\partial l^2}$ – описывает температурный профиль слоя адсорбента адсорбера.

Температурный профиль слоя адсорбента адсорбера описывает отличия температуры в данной точке зоны от средней температуры в соседних зонах.

Напишем граничное условие:

$$\begin{cases} m(0,\tau)=0 & \tau\in\,]0;\tau] \\ m_x(1,\tau)-x\cdot m(1,\tau)=0 \end{cases} \qquad (2)$$

$$m\ (l,\ 0)=\varphi\ (l) \qquad l\in\,]0,\ 1]\ .$$

Условия (2) описывают процесс теплообмена с окружающей средой (в летнее время).

Допустим m(l, τ) = L(l)$\cdot$T(τ). Тогда из (1) получаем:

$$L(l)\cdot T'(\tau) = c^2\, L''(l)\cdot T(\tau). \qquad (3)$$

Из уравнений (3) получаем:

$$\frac{L''}{L}=\frac{1}{c^2}\cdot\frac{T'}{T}.$$

Принимаем:

$$\frac{1}{c^2}\cdot\frac{T'(\tau)}{T(\tau)}=b,$$

$$\frac{L''(l)}{L(l)}=b,$$

$$L''(l)=b\cdot L(l).$$

Получается два дифференциальных уравнения теплообмена:

$$T'(\tau) - bc^2\, T(\tau) = 0. \qquad (4)$$

$$L''(l) - bL(l) = 0. \qquad (5)$$

Из уравнений (4) получим решение в виде полином – p – bc^2 = 0. Полином имеет корень bc^2. Решение уравнения (1) имеет вид:

$$T(\tau)=a\cdot e^{-b\cdot c^2\cdot\tau},\ \text{a и b константы.}$$

При b ≥ 0 физически это невозможно. При b < 0, b = $-k^2$ и k$\in$ R решение будет в виде:

$$T(\tau)=a\cdot e^{-k^2\cdot c^2\tau}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) описывает за каждый момент времени температуры в неподвижном слое адсорбента. Это уравнение позволяет найти распределение тепла адсорбции между газовым потоком и неподвижным слоем адсорбента. В реальных условиях адсорбция происходит сложнее. При движении потока газа через неподвижный слой адсорбента массообмен при сорбции протекает не мгновенно, изменяется во времени. В зоне массопередачи адсорбера [2] обычно существует 3 границы: 1) отработанный слой; 2) работающий слой; 3) неработающий слой.

Скорость равновесного состояния тепломассообменных процессов, имеет большое значение при определении эффективности работы адсорбционных аппаратов. В случае неизотермической адсорбции очень важно иметь возможность предсказывать ход изменения температуры неподвижного слоя адсорбента со временем, так, как, экономически оказывается наиболее выгодным производить

отбор продукта из промышленного адсорбера до установления равновесного состояния, т.е. при переходном режиме. Степень отклонения от равновесного состояния, обусловливает, кроме того, продолжительность процесса. Безразмерную температуру описываем уравнением (7).

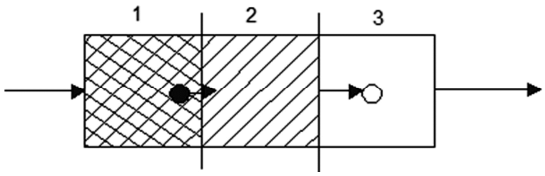


Рисунок 1 – Зоны массотеплообмена адсорбера

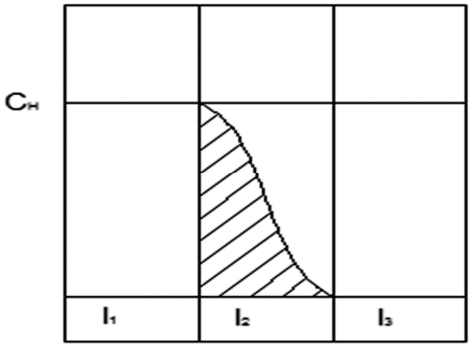


Рисунок 2 – Зависимость концентрации адсорбтива от высоты слоя адсорбента

$$\theta = \frac{m_k - m_н}{m_{о.с} - m_н}, \tag{7}$$

где m_k – конечная температура, $m_н$ – начальная температура, $m_{о.с}$ – температура окружающей среды, θ – безразмерная величина температуры:

$$\theta = f(F_0), \tag{8}$$

здесь F_0 – критерий Фурье

$$F_0 = \frac{c \cdot \tau}{R^2}, \tag{9}$$

R – радиус зерна адсорбента.

Из уравнений (6), (7) и (9) получаем

$$\theta = a \cdot e^{-k^2 \cdot c \cdot R^2 F_0} = a \cdot e^{-x \cdot F_0}. \tag{10}$$

где $x = -k^2 \cdot c \cdot R^2$.

На основе уравнений (10) вычисляем зависимость $\theta = f(F_0)$ (рис. 3).

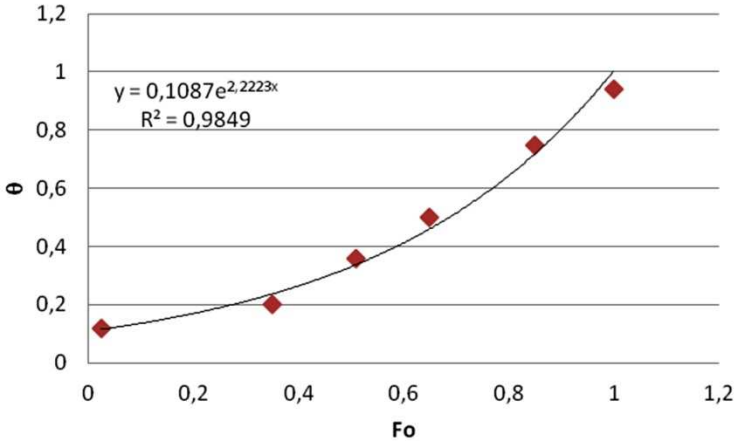


Рисунок 3 – Зависимость $\theta = f(F_0)$

Разработанная ранее математическая модель процесса адсорбции [3] дает возможность определения продолжительности адсорбционного цикла. Математическая модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка. Решение системы получено с использованием преобразований Лапласа-Карсона. В результате ряда математических операций из этой системы получена следующая система уравнений [3, 4].

$$a_* = 2 \cdot K_a \cdot D_a \cdot \frac{1}{r_*} \cdot \tau_a, \quad a = D_a \cdot 4\pi \cdot r_0^2 \cdot N^{/} \cdot K_a \cdot \tau_a,$$

$$c_c = 2 \cdot K_c \cdot D_c \cdot \frac{1}{r} \cdot \tau_a - a,$$

$$K_c = C/R, \; K_a = a/r_0,$$

$$C_c = a / [b\,(a_\infty - a)],$$

$$c = 0{,}9\left[-C_s(S_1) + \frac{16}{3}C_S(S_2) - \frac{16}{5}C_s(S_3)\right]$$

$$C_s = f(D_э),$$

$$S_1 = 1/(2{,}89 \cdot \tau_a), \qquad S_2 = 3/(2{,}89 \cdot \tau_a), \qquad S_3 = 5/(2{,}89 \cdot \tau_a).$$

Однако при определении времени адсорбции не учтен теплообмен. При повышенных концентрациях тепловой эффект может оказывать существенное влияние на протекание адсорбционного процесса и нуждается в учете.

От начала адсорбции спустя промежуток времени фронт сорбции окажется в слое 1. Поглощаемый компонент насыщает слой 1. Зона массотеплообмена соответствует работающему слою 2. С течением времени на выходе слоя 1 и слоя 3, процесс адсорбции происходит на границе насыщенных и ненасыщенных зонах адсорбции и соответственно изменяется тепломассообмен. Ранее нами в разработанной модели стадии адсорбции тепломассообмен не был учтен. Это показывает, что в неподвижном слое адсорбента фронт сорбции размыт, происходит теплообмен [5].

Процессы адсорбции экзотермичны, обратные процессы требуют подвода тепла. При анализе динамики сорбции следует учитывать распределения температуры в этих зонах адсорбера при неподвижном слое адсорбента.

Математическая модель процесса учитывает распределение температуры в зоне массообмена адсорбера в неподвижном слое адсорбента. Получена зависимость $\theta = f(F_0)$. Следует отметить, что при повышенных концентрациях адсорбтива тепловой эффект оказывает существенное влияние на протекание процесса адсорбции в неподвижном слое адсорбента в переходном режиме [6].

Литература:

1. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой). – Л. : Химия, 1990. – 384 с.
2. Кельцев Н.В. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. – М. : Наука, 1982. – С. 30–38.
3. Юсубов Ф.В. Математическое моделирование и оптимизация процесса химической технологии : учебник. – Баку, 2015. – С. 598.
4. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. Исследование диффузионных параметров адсорбционной очистки природных газов // Журнал нефтегазовые технологии. – 2016. – № 4. – С. 64–69.
5. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. Исследование зависимости адсорбционных процессов от внешних условий // Журнал «Химическое и нефтегазовое машиностроение». – 2018. – № 5. – С. 13–15.
6. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. Моделирование тепломассообмена при адсорбции газовых смесей в переходном режиме // Инженерно-физический журнал (ИФЖ). – Белорусь, г. Минск, 2019. – Т. 92. – № 1. – С. 120–127.

References:

1. Romankov P.G., Frolov V.F. Mass transfer processes of chemical technology (systems with disperse solid phase). – L. : Chemistry, 1990. – 384 p.
2. Kieltsev N.V. Physical adsorption from the multicomponent phases. –M. : Nauka, 1982. – P. 30–38.
3. Yusubov F.V. Mathematical Modeling and Process Optimization of Chemical Technology : a textbook. – Baku, 2015. – P. 598.
4. Yusubov F.V., Bayramova A.S. Research of diffusion parameters of adsorption purification of natural gases // Journal of oil and gas technologies. – 2016. – № 4. – P. 64–69.
5. Yusubov F.V., Bairamova A.S. Research of adsorption processes dependence on the external conditions // Journal for chemical and oil-and-gas machine-building. – 2018. – № 5. – P. 13–15.
6. Yusubov F.V., Bayramova A.S. Modeling of a heat-and-mass transfer at adsorption of the gas mixtures in a transitional mode // Engineering-physical journal. – Byelorussia, Minsk, 2019. – V. 92. – № 1. – P. 120–127.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ РЕКУПЕРАЦИИ ТЕПЛА ДЛЯ УСТАНОВКИ ОСУШКИ БЕНЗОЛА ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ

●●●●●

DEVELOPMENT OF A HEAT RECOVERY SYSTEM FOR THE DRYING BENZENE UNIT ALKYLATION PROCESS

Валеев Анвар Ринатович
магистрант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
spestersnape@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Аннотация. Данная статья посвящена анализу работы ректификационной колонны осушки и выделения рециркулирующего бензола в процессе алкилирования бензола пропиленом.
Для анализа работы действующего варианта работы ректификационной колонны использовалось моделирование с помощью пакета программ Unisim design.
В результате анализа было предложено установить рекуперативный теплообменник «пары колонны/свежий бензол», что позволяет снизить нагрузку на кипятильник колонны на 3 % и нагрузку на конденсатор на 3,9 %.

Ключевые слова: рекуперация тепла, алкилирование, осушка бензола.

Valeev Anvar Rinatovich
Master of Department of Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
spestersnape@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Annotation. This article is devoted to the analysis of the operation of a distillation column for drying and recovering recycled benzene during the alkylation of benzene with propylene.
To analyze the operation of the current version of the distillation column, simulation was used using the Unisim design software package.
As a result of the analysis, it was proposed to install a «column vapour / fresh benzene» recuperative heat exchanger, which reduces the load on the reboiler by 3 % and the load on the condenser by 3,9 %.

Keywords: heat recovery, alkylation, benzene drying.

В процессе алкилирования бензола пропиленом колонна подготовки сырья выполняет сразу несколько функций – азеотропную осушку свежего бензола, выделение бензола из продуктов алкилирования для организации рециркуляции, а также отделение более тяжелых компонентов для последующего разделения. [1]

Результативность осуществления этих функций определяется правильной организацией работы колонны осушки и выделения бензола, а также работой сепарационного и теплообменного оборудования.

Качество получаемого бензола зависит от эффективности работы контактных устройств и сопутствующего оборудования. В связи с чем, актуальна задача оценки существующей технологии подготовки сырья с целью её дальнейшего совершенствования за счет снижения технико-эксплуатационных затрат.

Для анализа действующего варианта работы ректификационной колонны было выполнено моделирование в программе Unisim Design. Адекватность полученной модели подтверждается совпадением технологических параметров действующей ректификационной колонны и моделируемого варианта.

Технологические параметры действующего варианта работы ректификационной колонны и параметры, полученные с помощью моделирования представлены в таблице 1.

На рисунке 1 представлен общий вид модели в программе Unisim Design.

Анализируя полученную модель было обнаружено, что свежий бензол поступает в колонну в недогретом состоянии (35 ^{o}C) при температуре в зоне питания 97 ^{o}C. Это приводит к увеличению нагрузки на кипятильник и, следовательно, к увеличению расхода греющего пара.

Для снижения расхода пара в кипятильник было предложено установить рекуперативный теплообменник «пары колонны / свежий бензол». Несмотря на то, что для обеспечения минимального рекомендованного для кожухотрубных теплообменных аппаратов температурного напора (10 ^{o}C) температуру свежего бензола удалось поднять лишь до 84 ^{o}C, данное решение рассматривается как наиболее оптимальное, так как пары колонны являются источником свободного тепла передаваемого за счёт собственных отходящих технологических потоков и общая экономия тепла в данном случае превышает возможную выгоду от снижения тепловой нагрузки в случае полного нагрева сырьевого бензола внешним теплоносителем. [2]

Общий вид модели предлагаемого варианта работы ректификационной колонны представлен на рисунке 2.

Таблица 1 – Технологические параметры действующей ректификационной колонны и моделируемого варианта

Параметр	Фактический вариант	Моделируемый вариант
Температура, ºС		
верха	94,00	94,04
на глухой тарелке	98,00	97,96
куба	183,7	183,7
орошения	42,50	42,50
Расход, кг/ч		
Пара с верха колонны:	9495,0	9495,0
орошения	36500,0	36495,5
свежего бензола	12000	12000
РМА из алкилатора	34140,0	34140,0
РМА из трансалкилатора	10800,0	10800,0
кубового продукта	26545,0	26545,0
осушенного бензола	26700	26700
верхнего жидкого продукта	3390,0	3390,0
верхнего газообразного продукта	300,0	300,0
Давление, МПа (изб.)		
верха	0,1519	0,1519
низа	0,1772	0,1772
Содержание воды в бензоле, ppm	64,0	64,3
Качество бензола, % масс.	99,50	99,50
Содержание бензола в кубовом продукте, ppm	0	0

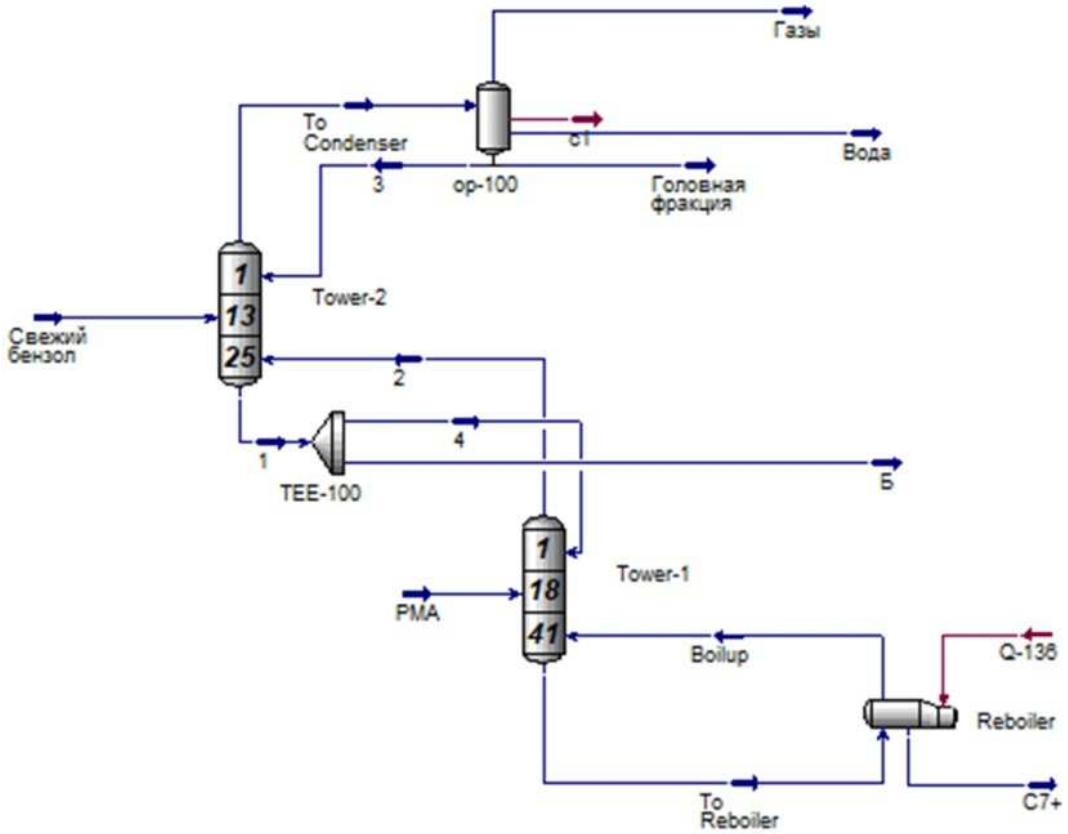


Рисунок 1 – Общий вид модели действующего варианта работы ректификационной колонны

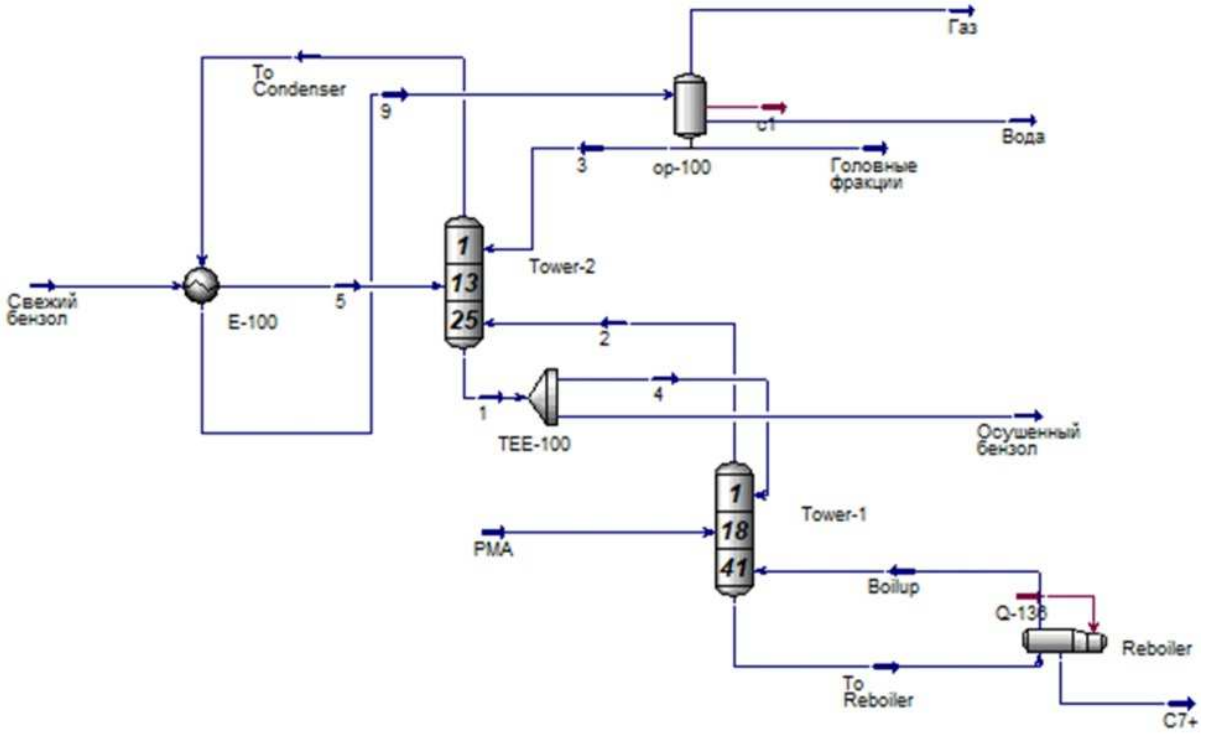


Рисунок 2 – Общий вид модели предлагаемого варианта работы ректификационной колонны

Тепловые балансы действующего и предлагаемого вариантов работы ректификационной колонны осушки и выделения бензола представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Тепловые балансы действующего и предлагаемого вариантов работы ректификационной колонны

Поток	Действующий вариант		Предлагаемый вариант	
	кДж/ч	%	кДж/ч	%
Теплоподвод				
Свежий бензол	7765,7	21,64	7765,7	21,93
Реакционная масса алкилирования	12391,5	34,54	12391,5	35,00
Теплоподвод в кипятильник	15720,5	43,82	15252,0	43,07
Итого	35877,7	100,00	35409,2	100,0
Теплосъем				
Газы	577,7	1,61	575,4	1,62
Вода	0,0	0,00	0,0	0,00
Головные фракции	0,0	0,00	0,0	0,00
Осушенный бензол	20621,9	57,48	20621,6	58,24
Кубовый продукт	2673,7	7,45	2673,6	7,55
Теплосъем в конденсаторе	12004,4	33,46	11538,6	32,59
Итого	35877,7	100,00	35409,19194	100,00

Выводы: применение рекуперативного теплообменника «пары колонны / свежий бензол» позволяет снизить: нагрузку на кипятильник колонны на 3 %, нагрузку на конденсатор на 3,9 %.

Литература:

1. Основные процессы нефтехимии. Справочник / Роберт А. Мейерс (ред.); пер. с англ. под. ред. И.А. Голубевой. – СПб. : Профессия, 2015. – 747 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – 13-е изд. – М. : Альянс, 2006. – С. 752–784.

References:

1. Main processes of petrochemistry. Handbook / Robert A. Meyers (ed.); trans., ed. by I.A. Golubeva. – St. Petersburg : Profession, 2015. – 747 p.
2. Kasatkin A.G. Main processes and apparatuses of chemical technology. – 13th ed. – M. : Alliance, 2006. – P. 752–784.

УДК 564.48.01

РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО СНИЖЕНИЮ ПОЖАРОВ И ВЗРЫВОВ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

●●●●●

FIRE SECURITY IN SPECIAL IMPORTANCE OBJECTS OF FUEL AND ENERGY COMPLEX

Валиева Албина Робертовна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Ибраимова Азиза Алимбаевна
кандидат географических наук,
доцент кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан

Камалова Дилноза Мирфазиловна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация. Рассмотрены возможности образования взрывоопасных концентраций в этих аппаратах в различные периоды их эксплуатации. Установлено, что опасность образования взрывоопасных концентраций внутри аппаратов с горючей жидкостью, находящихся на отстое, может иметь место в случае наличия в них паровоздушного пространства и если температура жидкостей или концентрация паров в них находится между нижним и верхним температурными или концентрационными пределами распространения пламени.

Ключевые слова: резервуарные парки, источники зажигания, взрыв, пожарная безопасность, технические решения, объекты защиты.

Valieva Albina Robertovna
Senior lecturer of the department «Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Ibraimova Aziza Alimbaevna
Doctor of a PhD, dotsent of the department «Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Kamalova Dilnoza Mirfazilovna
Senior lecturer of the department «Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Annotation. The considered possibilities of the formation explosive concentration in this device at different periods of their usages. It is installed that danger of the formation explosive concentration inwardly device with combustible liquid residing on lagged behind, can exist in the event of presence in them wapour space and if the temperature of the liquids or concentration of the vapours in they are found between lower and upper warm-up or concentration limit of the spreading the flame.

Keywords: tank farms, sources of ignition, explosion, fire safety, technical solutions, object protection.

Объекты нефтегазовой промышленности, выполняя важные функции по переработке, приему, хранению и выдаче нефтепродуктов, являются объектами повышенной взрывопожарной и пожарной опасности. Для возникновения и развития пожара на рассматриваемых объектах необходимо наличие горючего вещества; окислителя (кислород, в том числе кислород воздуха; химические соединения, содержащие кислород в составе молекул, селитры, перхлораты, азотная кислота, окислы азота, фтор, бром, хлор и т.п.); источника зажигания и путей распространения пожара [1].

Знание негативных факторов возникновения и распространения пожара позволяет не допускать его (пожара) возникновения или даже ликвидировать (потушить) пожар, если из зоны горения исключить хотя бы одно из перечисленных условий возникновения и развития пожара.

Наибольшую опасность для людей, находящихся в помещениях при пожаре, представляет потеря видимости вследствие задымления [2]. При потере видимости движение людей становится хаотичным. В результате этого процесс эвакуации затрудняется, а затем может стать неуправляемым. Поэтому успех эвакуации людей при пожаре может быть обеспечен лишь при их беспрепятственном движении. Эвакуируемые обязательно должны четко видеть эвакуационные выходы или указатели выходов. Следует иметь ввиду, что при пожаре дым скапливается в верхней части помещений, поэтому при сильном задымление необходимо нагнуться или лечь на пол, накрыв рот и нос мокрым полотенцем или платком, так как около пола есть свежий воздух, а ядовитые продукты горения с теплым воздухом поднимаются вверх. Двигаться надо нагнувшись, иногда на четвереньках или ползком к выходу вдоль стены, чтобы не потерять направление движения. Наиболее надежными средствами

защиты органов дыхания от токсичных продуктов горения, особенно от угарного газа, являются полностью изолированные и автономные противогазы, которые стоят на вооружении пожарной охраны и спасательных подразделений. Люди, находящиеся в зоне горения и около нее, больше всего страдают, как правило, от открытого огня и искр, повышенной температуры окружающей среды, токсичных продуктов горения, дыма, пониженной концентрация кислорода, падающих частей строительных конструкций, агрегатов и установок. Случаи непосредственного воздействия открытого огня на людей редки. Чаще поражение происходит от лучистых потоков, испускаемых пламенем. Большую опасность для людей представляет вдыхание нагретого воздуха, приводящее к ожогу верхних дыхательных путей, удушью и смерти. Так, при температуре выше 100 °С человек теряет сознание и гибнет через несколько минут [3].

Опасны также ожоги кожи. В условиях пожара концентрация кислорода в воздухе уменьшается. Между тем понижение её даже на 3 % вызывает ухудшение двигательных функций организма. Опасной считается концентрация менее 14 %, при ней нарушаются мозговая деятельность и координация движений. Взрыв – быстрое химическое превращение среды, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов. Взрывоопасная смесь – смесь воздуха или окислителя с горючими газами, парами легковоспламеняющихся жидкостей, горючими пылями или волокнами, которая при определенной концентрации и возникновении источника инициирования взрыва способна взрываться. Взрывы на объектах нефтегазового комплекса происходят в аппаратах, емкостях, помещениях или на наружных технологических установках. При этом, как правило, наблюдаются взрывы газо-, паро- и пылевоздушных смесей. Реже происходят механические взрывы, сопровождающиеся разрушением аппаратов, трубопроводов резервуаров, баллонов, работающих при высоких давлениях. Состояние горючести паровоздушной смеси в газовом пространстве аппаратов при неподвижном хранении ЛВЖ и ГЖ могут достаточно надежно характеризовать температурные условия хранения жидкости, когда концентрации паров в нём достигают состояния насыщения. В этом случае оценку горючести насыщенной паровоздушной смеси можно выполнить по температурным пределам распространения пламени хранящегося жидкого продукта. При хранении, переработке или обработке твердых горючих материалов в аппаратах различного типа образуются горючие пыли (волокна), которые могут находиться во взвешенном состоянии (аэрозоль) или в виде осевшего слоя (аэрогель). При изменении внутренних или внешних условий аэрозоль легко может переходить в аэрогель и наоборот. В связи с этим взрывоопасность технологического оборудования определяется не только количеством пыли, находящейся в данный момент во взвешенном состоянии, но и количеством осевшей пыли, способной перейти во взвешенное состояние. При оценке вероятности образования взрывоопасной смеси в аппарате практическое значение имеет только нижний концентрационный предел распространения пламени горящей пыли, так как в производственных условиях верхний концентрационный предел распространения пламени горящей пыли, как правило, не достигается. Эксплуатация аппаратов различного типа с ЛВЖ, ГЖ, горючими газами и пылями сопровождается выходом наружу жидкостей, паров, газов и горючих пылей, которые могут образовывать зоны ВОК в производственных помещениях, на открытых площадках, как при нормальных условиях работы, так и при их авариях и повреждениях. Размеры образующихся зон взрывоопасных концентраций определяются количеством выходящих пожароопасных веществ, их свойствами. Анализируя аварии и пожары, произошедшие на объектах нефтегазового комплекса, мы пришли к заключению, что большинство чрезвычайных ситуаций происходило по вине человека. Как правило, это были неправильные, невнимательные, а иногда преступно халатные действия персонала. Поневоле закрадывается мысль, что при минимизации присутствия человека и наличии полностью автоматизированного техпроцесса, целого ряда аварий, пожаров и взрывов можно было бы избежать. Реконструкция и модернизация зачастую в положенные сроки не проводятся, а усталость металла во многих случаях накапливается за много годы. Совокупное воздействие вышеперечисленных факторов риска приводит к снижению уровня безопасности стратегических объектов инфраструктуры ТЭК республики. Множество предприятий, входящих в НХК «Узбекнефтегаз», являются одними из наиболее рисковых, требующих первоочередных мер охраны своих объектов и инфраструктуры. Согласно паспорта предприятия, каждый объект защиты должен иметь систему обеспечения пожарной безопасности, целью создания которой является предотвращение пожара, обеспечение безопасности людей и защита имущества при пожаре. Эта система обеспечения пожарной безопасности объекта защиты должна включать в себя систему предотвращения пожара, систему противопожарной защиты и комплекс организационно-технических мероприятий по обеспечению пожарной безопасности. Система обеспечения пожарной безопасности объекта защиты в обязательном порядке должна содержать комплекс мероприятий, исключающих возможность превышения значений допустимого пожарного риска, установленного техническим регламентом, и направленных на предотвращение опасности причинения вреда третьим лицам в результате пожара. Разработка мероприятий и внедрение технических решений, предупреждающих и исключающих опасные факторы, влияющие на промышленную и пожарную безопасность данных объектов, являет-

ся обязательной при эксплуатации нефтебаз, складов нефтепродуктов, нефтеперерабатывающих заводов, автозаправочных комплексов. Промышленная и пожарная безопасность указанных объектов должна обеспечиваться техническими решениями, принятыми при проектировании, соблюдением правил пожарной безопасности и норм технологического режима процессов, безопасной эксплуатацией оборудования и квалифицированной подготовкой технического персонала. Решение этих задач обеспечивают автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП), системы охранной сигнализации, в том числе охраны периметра объекта, пожарной сигнализации и автоматического пожаротушения, оповещения, видеонаблюдения за объектами.

Литература:

1. Mukhamedgaliev B.A., Khabibullaev S.Sh. Fire retardants oil reservoirs // Austrian journal of technical and natural science. – 2015. – № 3. – P. 34–38.
2. Мухамедгалиев Б.А., Хакимов А.М. Безопасность нефтегазовых объектов // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – № 4. – С. 42–45.
3. Мухамедгалиев Б.А. Пожаровзрывобезопасность объектов нефтегазовой промышленности. – Т. : Фан, 2016. – 190 с.

References:

1. Mukhamedgaliev B.A., Khabibullaev S.Sh. Fire retardants oil reservoirs // Austrian journal of technical and natural science. – 2015. – № 3. – P. 34–38.
2. Mukhamedgaliev B.A., Khakimov A.M. Safety of the oil and gas objects // Fire-explosive safety. – 2014. – № 4. – P. 42–45.
3. Mukhamedgaliev B.A. Fire-explosive safety of objects of oil and gas industry. – T. : Fan, 2016. – 190 p.

УДК 661.722.224:66.045.122

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ КОНСТРУКЦИЯ ДЕФЛЕГМАТОРА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ПРЯМОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА

●●●●●

ENERGY EFFICIENT DEPHLEGMATOR DESIGN IN ETHANOL PRODUCTION BY DIRECT ETHYLENE HYDRATION

Васильев Пётр Сергеевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
nestorvv@mail.ru

Ежиков Антон Алексеевич
студент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
iezhikov.anton@mail.ru

Рева Леонид Саввич
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Аннотация. В работе приводится описание конструкции и пример расчёта энергоэффективного теплообменного аппарата, работающего в режиме капельной конденсации в качестве дефлегматора паров этанола.

Ключевые слова: этиловый спирт, дефлегматор, теплоотдача, капельная конденсация.

Vasilyev Pyotr Sergeevich
Ph. D., Associate Professor of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
nestorvv@mail.ru

Iezhikov Anton Alekseevich
Student of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
iezhikov.anton@mail.ru

Reva Leonid Savvich
Ph. D., Associate Professor of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Annotation. The paper gives a description of the design and an example of calculating an energy-efficient heat exchanger operating in the drip condensation mode as a dephlegmatorof ethanol vapor.

Keywords: ethyl alcohol, dephlegmator, heat transfer, drip condensation.

Этиловый спирт (этанол) – ценный многотоннажный продукт органического синтеза. В химической и нефтехимической отраслях промышленности он широко применяется в основном либо в качестве сырья для получения многих целевых веществ, либо в качестве растворителя.

Одним из самых распространённых способов получения этанола в промышленных масштабах является прямая гидратация этилена, обеспечивающая высокий выход целевого продукта (до 90 ÷ 95 % по отношению к использованному этилену), который в итоге отгоняют в ректификационной колонне в виде азеотропной смеси с массовым содержанием этилового спирта 95 % [1].

Однако такие объёмы производства требуют наличия высокопроизводительного оборудования, в том числе дефлегматоров ректификационных колонны – теплообменных аппаратов преимущественно кожухотрубчатого типа, в которых осуществляется плёночная конденсация паров этанола. Подобные аппараты обладают весьма значительными габаритами и металлоёмкостью, что увеличивает их стоимость, а также тепловые потери в окружающую среду.

В связи с этим интенсификация процесса теплоотдачи при конденсации для уменьшения габаритов и металлоёмкости теплообменного оборудования является актуальной задачей.

В настоящее время известно достаточно много способов повышения интенсивности теплоотдачи при конденсации, например [2]:

1) развитие площади поверхности теплоотдачи за счёт создания на ней неструктурированной макрошероховатости (рис. 1, а);

2) развитие площади поверхности теплоотдачи за счёт создания на ней структурированной макрошероховатости (рис. 1, б);

3) развитие площади поверхности теплоотдачи за счёт создания на ней структурированной микрошероховатости (рис. 1, в, г);

4) переход от плёночного к капельному режиму конденсации на несмачиваемых (лиофобных) поверхностях теплоотдачи (рис. 1, д).

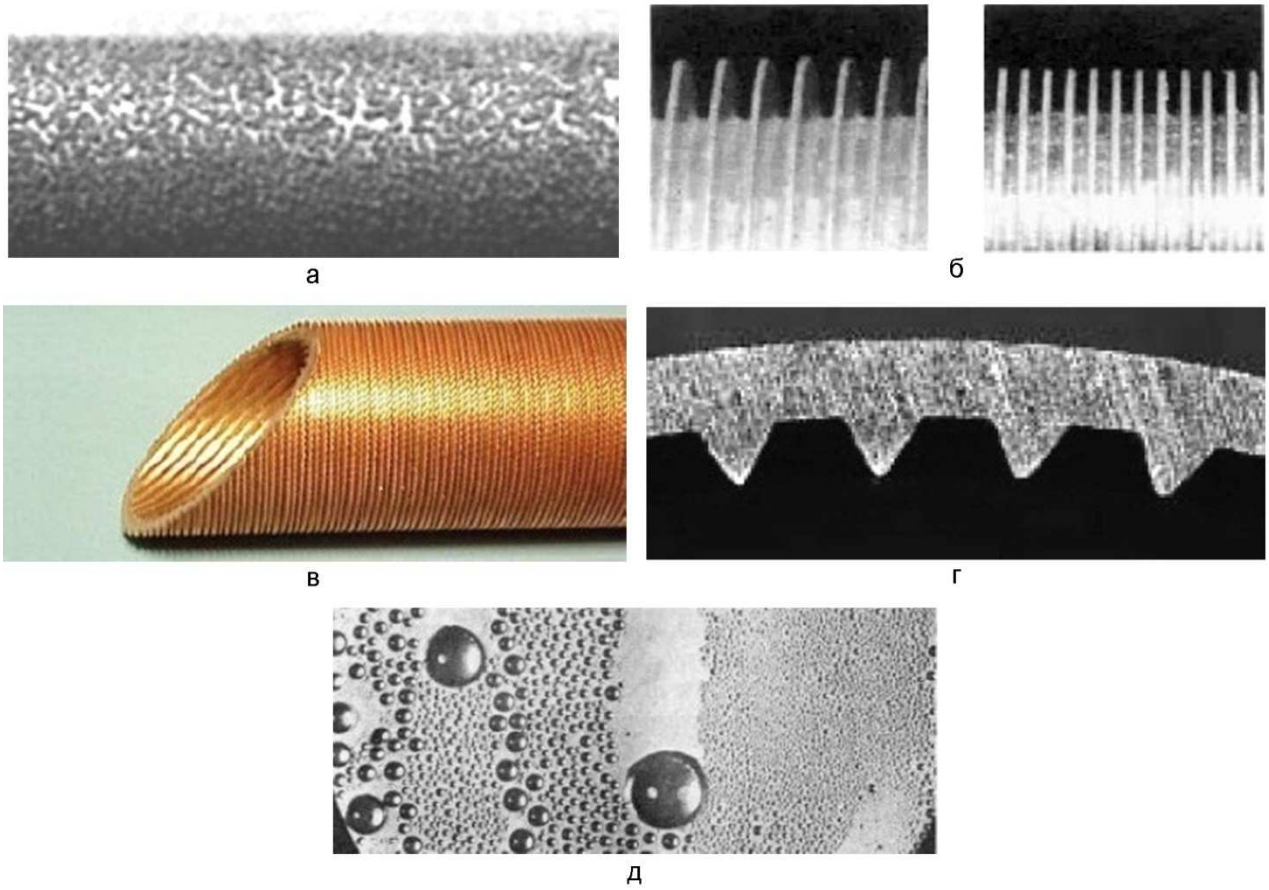


Рисунок 1 – Способы интенсификации теплоотдачи при конденсации [2]:
а – напыление мелких частиц металла (для плёночной конденсации); б – поперечное макрооребрение (для плёночной конденсации); в – спиральное микрооребрение (для плёночной конденсации); г – профиль внутреннего спирального микрооребрения; д – реализация режима капельной конденсации

Первые три способа относятся исключительно к плёночной конденсации и позволяют увеличить коэффициент теплоотдачи в 1,5 ÷ 2 раза. Последний же способ, соответствующий капельной конденсации на несмачиваемых (лиофобных) поверхностях теплоотдачи, позволяет увеличить коэффициент теплоотдачи в 10 ÷ 100 раз по сравнению с плёночной конденсацией.

Процесс капельной конденсации улучшает отвод жидкости с поверхности и способствует доступу пара к охлаждённой поверхности теплоотдачи. В качестве несмачиваемых (лиофобных) покрытий могут выступать: тонкие плёнки неорганического состава, например, сульфидные, а также гальванические покрытия из тонких плёнок благородных металлов и плёнок неорганических полимеров [2, 3].

В качестве наиболее совершенной и эффективной конструкции дефлегматора в производстве этилового спирта прямой гидратацией этилена предлагается использовать кожухотрубчатый теплообменный аппарат, трубы которого покрыты с внешней стороны тонкой сульфидной плёнкой (не более 0,5 мм), обеспечивающей несмачиваемость (лиофобность) этиловым спиртом.

Для предлагаемого кожухотрубчатого теплообменного аппарата, работающего в режиме капельной конденсации, была разработана инженерная методика расчёта, блок-схема которой представлена на рисунке 2, а основные результаты модельного расчёта – в таблице. Ниже приведены основные расчётные зависимости.

Коэффициент теплоотдачи при капельной конденсации движущегося пара определяется по критериальным уравнениям [4, 5]:

$$Nu_D = 6{,}84 \cdot 10^{-8} \cdot Re_D^{-1{,}57} \cdot \Pi_W^{-0{,}25} \text{ при } Re_D < 3{,}3 \cdot 10^{-3}; \quad (1)$$

$$Nu_D = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \cdot Re_D^{-1{,}86} \cdot \Pi_W^{-0{,}25} \text{ при } Re_D \geq 3{,}3 \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

где число Рейнольдса для конденсирующегося пара определяется движущей силой процесса теплоотдачи при конденсации Δt_D:

$$Re_D = \frac{\lambda_D \cdot \Delta t_D}{r_D \cdot \mu_D}; \quad (3)$$

λ_D – теплопроводность конденсата; r_D – удельная теплота конденсации; μ_D – динамическая вязкость конденсата, а термокапиллярная постоянная при капельной конденсации движущегося пара определяется скоростью его движения w_D:

$$\Pi_W = \frac{2 \cdot w_D^2 \cdot \rho_{D\Pi}}{(g \cdot \mu_D)^{2/3} \cdot \rho_{D\text{Ж}}^{1/3}}, \quad (4)$$

$\rho_{D\Pi}$ – плотность конденсирующегося пара; $\rho_{D\text{Ж}}$ – плотность конденсата.

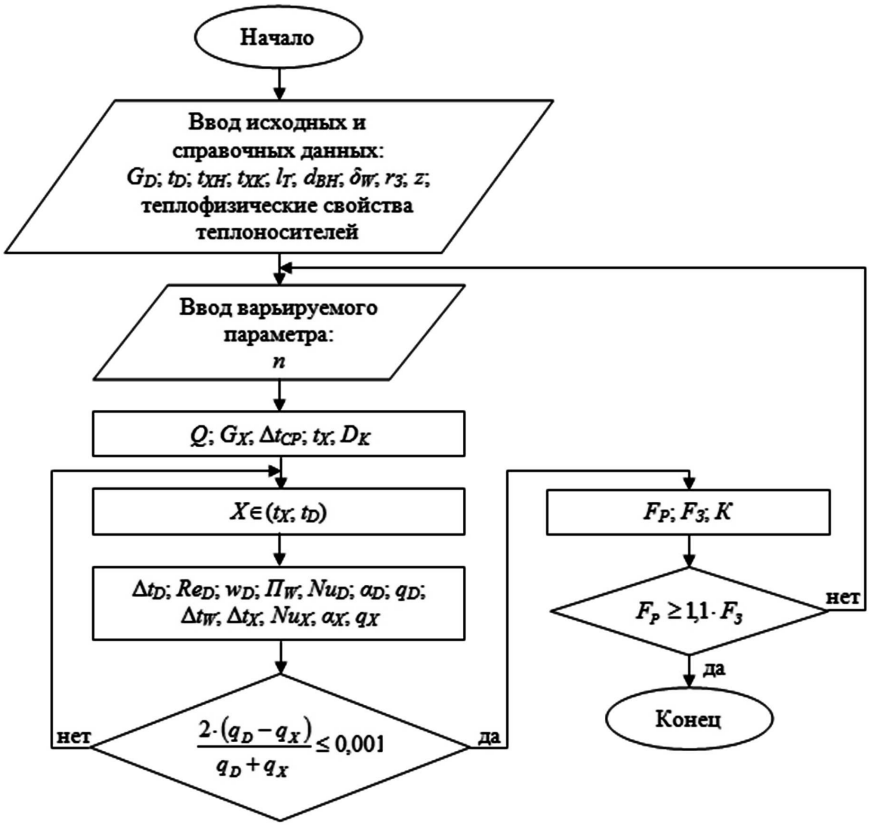


Рисунок 2 – Блок-схема расчёта кожухотрубчатого теплообменника, работающего в режиме капельной конденсации

Таблица – Основные результаты модельно расчёта

Исходные данные			
1	2	3	4
1. Производительность по этиловому спирту	кг/час	G_D	5000
2. Температура конденсации паров этилового спирта	°С	t_D	78,3
3. Начальная температура охлаждающей воды	°С	t_{XH}	20
4. Конечная температура охлаждающей воды	°С	t_{XK}	50
5. Длина стальных труб трубного пучка	м	l_T	4
6. Внутренний диаметр стальных труб трубного пучка	мм	d_{BH}	62
7. Толщина стенки стальных труб трубного пучка	мм	δ_W	2
8. Суммарное термическое сопротивление загрязнений теплообменной поверхности	$(м^2 \cdot К)/Вт$	$r_З$	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$
9. Число ходов в трубном пространстве	–	z	6
10. Число стальных труб в трубном пучке (разбивка по вершинам правильных шестиугольников)	–	п	61
Расчётные параметры			
11. Тепловая нагрузка	кВт	Q	1350
12. Расход охлаждающей воды	кг/час	G_X	38500
13. Средняя движущая сила процесса теплопередачи	°С	Δt_{CP}	41,5
14. Средняя температура охлаждающей воды	°С	t_X	36,8
15. Внутренний диаметр кожуха теплообменника	мм	D_K	1400

Окончание таблицы

1	2	3	4
16. Температура стенки стальных труб со стороны конденсирующегося пара	°С	X	78,2
17. Движущая сила процесса теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке стальных труб	°С	Δt_D	0,1
18. Скорость движения конденсирующегося пара	м/с	w_D	23
19. Число Нуссельта для конденсирующегося пара	–	Nu_D	$6{,}1\cdot10^{-2}$
20. Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке стальных труб	Вт/(м^2·К)	α_D	280000
21. Удельная тепловая мощность конденсирующегося пара	Вт/м^2	q_D	30032
22. Движущая сила процесса теплопроводности внутри стенки стальных труб	°С	Δt_W	25,4
23. Движущая сила процесса теплоотдачи от стенке стальных труб к охлаждающей воде	°С	Δt_X	16,0
24. Число Нуссельта для охлаждающей воды	–	Nu_X	190
25. Коэффициент теплоотдачи от стенке стальных труб к охлаждающей воде	Вт/(м^2·К)	α_X	1900
26. Удельная тепловая мощность охлаждающей воды	Вт/м^2	q_X	30030
27. Расчётная поверхность теплопередачи	м^2	F_P	44,5
28. Заданная поверхность теплопередачи	м^2	$F_З$	49,0
29. Коэффициент теплопередачи	Вт/(м^2·К)	К	725

В уравнениях (3) и (4) все теплофизические свойства берутся при температуре конденсации.

Коэффициент конвективной теплоотдачи для жидкого теплоносителя определяется по критериальным уравнениям [6, 7]:

$$Nu_X = 0{,}17\cdot Re_X^{0,33}\cdot Pr_X^{0,43}\cdot Gr_X^{0,1}\cdot\left(\frac{Pr_X}{Pr_{XW}}\right)^{0,25} \text{ при } Re_X < 2320; \quad (5)$$

$$Nu_X = 0{,}008\cdot Re_X^{0,9}\cdot Pr_X^{0,43}\cdot\left(\frac{Pr_X}{Pr_{XW}}\right)^{0,25} \text{ при } 2320 \le Re_X < 10000; \quad (6)$$

$$Nu_X = 0{,}021\cdot Re_X^{0,8}\cdot Pr_X^{0,43}\cdot\left(\frac{Pr_X}{Pr_{XW}}\right)^{0,25} \text{ при } Re_X \ge 10000, \quad (7)$$

где Re_X, Gr_X, Pr_X – соответственно числа Рейнольдса, Грасгофа и Прандтля, определённые при средней температуре теплоносителя; Pr_{XW} – число Прандтля при температуре стенки теплообменной поверхности.

Основные результаты расчёта в графическом виде представлены на рисунке 3. Анализируя полученные графические зависимости, можно сказать, что при номинальном значении производительности теплообменного аппарата по этиловому спирту в 5000 кг/час, диапазон её изменения ограничен:

1) слева значением G_D = 4900 кг/час, т.к. при этом коэффициент теплоотдачи практически достигает своего естественного физического предела α_D = 300000 Вт/(м^2·К) [3];

2) справа значением G_D = 5500 кг/час, т.к. при этом скорость движения конденсирующегося пара практически достигает своего допустимого предела для технологических аппаратов w_D = 25 м/с [6].

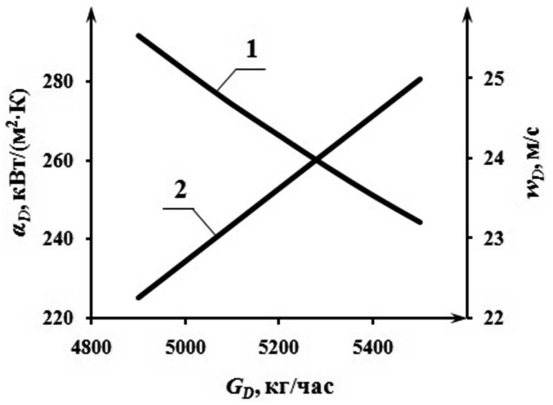


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента теплоотдачи при капельной конденсации и скорости движения конденсирующегося пара от производительности теплообменного аппарата: 1– $\alpha_D = f(G_D)$; 2 – $w_D = f(G_D)$

Таким образом, допустимый диапазон изменения производительности теплообменного аппарата равен G_D = 4900 ÷ 5500 кг/час или 98 ÷ 110 % от номинальной производительности, что хорошо согласуется с полученным запасом поверхности теплопередачи в 1,1 раза – $F_З = 1{,}1 \cdot F_P$.

Необходимо отметить, что проектируемый теплообменный аппарат для поддержания высоких значений коэффициентов теплоотдачи α_D и α_X при числе труб n = 61 имеет z = 6 ходов в трубном пространстве, что является отклонением от принятых стандартов. Однако данное обстоятельство можно объяснить тем, что теплообменная аппаратура, в которой реализуется процесс капельной конденсации, в настоящее время мало распространена и практически не используется.

Сравнительный расчёт проектируемого аппарата с аналогичным теплообменником, в котором реализуется процесс плёночной конденсации, показал, что при прочих равных условиях (см. исходные данные таблицы) необходимый запас поверхности теплопередачи в 1,1 раза достигается при числе труб n = 127 (коэффициент теплоотдачи при плёночной конденсации α_D рассчитывался по известному уравнению, приведённому в [7]).

Также необходимо отметить, что для расхода охлаждающей воды G_X = 38500 кг/час (при допустимой скорости её движения 1,5 ÷ 2 м/с) диаметр трубопровода, равно как и условный проход подводящего штуцера, должен быть равен 80 ÷ 100 мм. Данное обстоятельство является вполне допустимым при внутреннем диаметре кожуха теплообменного аппарата D_K = 1400 мм.

Таким образом, с помощью разработанной инженерной методики расчёта энергоэффективного теплообменника, работающего в режиме капельной конденсации в качестве дефлегматора паров этанола, можно определить оптимальные габариты его конструкции в зависимости от технологических условий.

Литература:

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 592 с.
2. Попов И.А. Физические основы и промышленное применение интенсификации теплообмена. Интенсификация теплообмена : монография / И.А. Попов, Х.М. Махянов, В.М. Гуреев; под общ. ред. Ю.Ф. Гортышова. – Казань : Центр инновационных технологий, 2009. – 560 с.
3. Балайка Б. Процессы теплообмена в аппаратах химической промышленности / Б. Балайка, К. Сикора; пер. Г.М. Гольденберга, под ред. В.А. Григорьева. – М. : Машгиз, 1962. – 351 с.
4. Исаченко В.П. Теплообмен при конденсации. – М. : Энергия, 1977. – 240 с.
5. Куличенко В.Р. Справочник по теплообменным расчётам. – Киев : Тэхника, 1990. – 165 с.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учебник. – 8-е изд., перераб. – М. : Химия, 1976. – 784 с.
7. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учеб. пособие / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков; под ред. П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 576 с.

References:

1. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis : textbook. – 4th ed., revised. and add. – M. : Chemistry, 1988. – 592 p.
2. Popov I.A. Physical foundations and industrial application of heat transfer intensification. Intensification of heat transfer : monograph / I.A. Popov, H.M. Makhyanov, V.M. Gureev; under the general. ed. Y.F. Gortyshova. – Kazan : Center for Innovative Technologies, 2009. – 560 p.
3. Balayka B. Processes of heat transfer in the apparatus of the chemical industry / B. Balayka, K. Sikora; trans. G.M. Goldenberg, ed. V.A. Grigoryeva. – M. : Mashgiz, 1962. – 351 p.
4. Isachenko V.P. Heat transfer during condensation. – M. : Energy, 1977. – 240 p.
5. Kulichenko V.R. Handbook of heat transfer calculations. – Kiev : Tekhnika, 1990. – 165 p.
6. Kasatkin A.G. The main processes and apparatuses of chemical technology : textbook. – 8th ed., revised. – M. : Chemistry, 1976. – 784 p.
7. Pavlov K.F. Examples and tasks for the course of processes and devices of chemical technology : studies. manual / K.F. Pavlov, P.G. Romankov, A.A. Noskov; by ed. P.G. Romankov. – 10th ed., revised and add. – L. : Chemistry, 1987. – 576 p.

УДК 661.666.413:621.926.46

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ МИКРОИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

●●●●●

MICRO-CHOPPER DESIGN OPTIMIZATION IN CARBON BLACK PRODUCTION

Васильев Пётр Сергеевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»
Волгоградский государственный технический университет
nestorvv@mail.ru

Титунина Екатерина Олеговна
студент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
katyusha.titunina@mail.ru

Шагарова Анжелика Анатольевна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
shagarang@mail.ru

Аннотация. В работе приводится описание конструкции и пример расчёта молотковой дробилки, работающей в качестве микроизмельчителя в производстве технического углерода в оптимальном режиме.

Ключевые слова: технический углерод, молотковая дробилка, измельчение, оптимизация.

Vasilyev Pyotr Sergeevich
Ph. D., Associate Professor of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
nestorvv@mail.ru

Titunina Ekaterina Olegovna
Student of the department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
katyusha.titunina@mail.ru

Shagarova Anzhelika Anatolevna
Ph. D., Associate Professor of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
shagarang@mail.ru

Annotation. The paper gives a description of the design and an example of calculating a hammer mill operating as a micro-chopper in the production of carbon black in an optimal mode.

Keywords: carbon black, hammer mill, shredding, optimization.

Технический углерод – высокодисперсный аморфный продукт, состоящий из углерода и получаемый в контролируемых условиях.

Технический углерод широко используется в качестве усиливающего наполнителя при производстве резин из-за своей способности значительно повышать их физико-химические свойства, в качестве чёрного пигмента применяется в производстве типографских красок и других лакокрасочных материалов, а также в качестве наполнителя пластмасс и оболочек кабелей для придания им специальных свойств [1, 2].

Существует несколько способов получения технического углерода: печной, канальный, ламповый и термический. При этом более 96 % производимого технического углерода получают печным способом путём пиролиза жидкого углеводородного сырья. Полученный в результате аэрозоль проходит механическую очистку, при которой технический углерод отделяется от пиролизных газов и по трубопроводу газотранспорта направляется в отделение гранулирования.

Перед поступлением в отделение гранулирования технический углерод проходит через микроизмельчитель, представляющий собой быстроходную молотковую дробилку, которая производит измельчение посторонних включений (частиц кокса, футеровки, окалины и пр.) в потоке углеродогазовой смеси. Это необходимо для того, чтобы полностью исключить возможность попадания посторонних частиц размером более 0,5 мм в готовую продукцию, т.к. в противном случае это обстоятельство приведёт к нарушению целостности резинотехнических изделий [2].

На рисунке 1 в качестве примера приведена принципиальная схема молотковой дробилки малой модели С-218, которая работает следующим образом. Поступающий через воронку материал попадает под удар быстро вращающихся молотков, разрушается от столкновения с ними и отбрасывается к броневой плите. Ударившись об эту плиту, частицы отлетают от неё и попадают опять под молотки. Разрушенные и отброшенные второй раз к броневой плите частицы снова возвращаются под молотки. Такое движение и разрушение материала происходит до тех пор, пока частицы не попадут на подовую решётку и не выйдут из зоны измельчения через её отверстия. Куски материала, не

успевшие разрушится до нужного размера за первый проход через зону измельчения, движущимися молотками могут разрушаться и на подовой решётке, или их поднимают и возвращают снова в зону интенсивного измельчения. Размер частиц измельчённого материала определяется размером отверстий в подовой решётке, которую в зависимости от требований можно заменять [3].

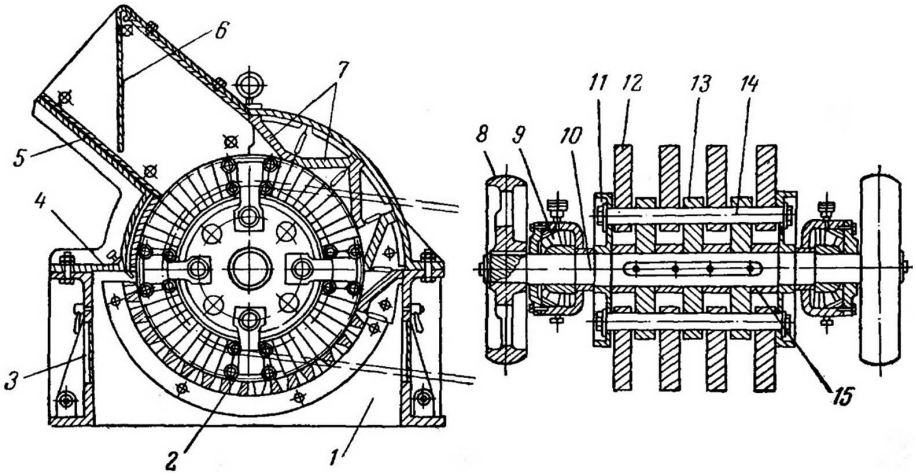


Рисунок 1 – Молотковая дробилка малой модели С-218 [3]:
1 – нижняя часть корпуса; 2 – подовая решётка; 3 – люк; 4 – верхняя часть корпуса; 5 – приёмная воронка; 6 – шторка; 7 – броневые плиты; 8 – шкив-маховик; 9 – подшипник; 10 – вал; 11 – концевая шайба; 12 – молотки; 13 – диски; 14 – стяжки; 15 – фиксирующие кольца

Опыт практической эксплуатации дробилок свидетельствует о том, что пропускная способность подовой решётки значительно зависит от угла её установки, максимальное значение которого достигает 180 градусов [4].

Для определения оптимального значения угла установки подовой решётки микроизмельчителя, обеспечивающего её максимальную пропускную способность по техническому углероду, с учётом рекомендаций [4, 5] была разработана инженерная методика расчёта, основные результаты модельного расчёта по которой представлены в таблице. Ниже приведены основные расчётные зависимости (в скобках указаны размерности величин, отличные от системы СИ).

Теоретический минимальный начальный размер частиц измельчаемого материала:

$$d_{MH} = (1{,}65 - 0{,}011 \cdot d_{PEШ}) \cdot d_{PEШ}. \quad (1)$$

Рабочая скорость вращения ротора :

$$v_P = 175 \cdot K_V \cdot \left(\frac{[\sigma_M]}{\rho_M \cdot d_{MH}} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

где $K_V = 1{,}00 \div 1{,}05$ – коэффициент запаса скорости вращения ротора.

Диаметр и длина ротора:

$$D_P = L_P = \frac{60 \cdot v_P}{\pi \cdot n_P}. \quad (3)$$

Номинальная мощность привода (в кВт):

$$N = 80 \cdot D_P \cdot L_P. \quad (4)$$

Минимальная мощность привода (в кВт):

$$N_{min} = 30 \cdot D_P \cdot L_P. \quad (5)$$

Максимальная мощность привода (в кВт):

$$N_{max} = 100 \cdot D_P \cdot L_P. \quad (6)$$

Удельные энергозатраты на измельчение материала:

$$e = \frac{N}{Q}. \quad (7)$$

Остаток на решётке (в %):

$$p_{РЕШ} = \frac{43700 \cdot [\sigma_M]}{d_{РЕШ} \cdot \rho_M \cdot v_P^{1,5}}. \quad (8)$$

Доля подрешёточного продукта (в %):

$$p = \frac{(0{,}028 \cdot D_P \cdot \beta_{РЕШ})\left(\frac{p_{РЕШ}^2}{12800} + 0{,}175\right)}{0{,}038 \cdot \left(\frac{p_{РЕШ}^2}{12800} + 0{,}175\right)^{0,6}}. \quad (9)$$

Теоретический минимальный конечный размер частиц измельчаемого материала:

$$d_{МК} = \frac{43700 \cdot [\sigma_M]}{p \cdot \rho_M \cdot v_P^{1,5}}. \quad (10)$$

Теоретическая минимальная степень измельчения:

$$i = \frac{d_{МН}}{d_{МК}}. \quad (11)$$

Основные результаты расчёта в графическом виде представлены на рисунках 2, 3 и 4.

На рисунке 2 приведена графическая зависимость доли подрешёточного продукта от теоретического минимального конечного размера частиц измельчаемого материала для значения угла установки подовой решётки $\beta_{РЕШ}$ = 120 градусов, являющаяся аналогом интегральной кривой фракционного состава частиц измельчённого материала. Как видно из графика, с уменьшением размера частиц вероятность их прохождения через подовую решётку увеличивается.

Таблица – Основные результаты модельного расчёта

Исходные данные			
1. Производительность по измельчаемому материалу	кг/час	G_M	4600
2. Частота вращения ротора	об/мин	n_P	3000
3. Диаметр отверстий подовой решётки	мм	$d_{РЕШ}$	0,80
4. Угол установки подовой решётки	град.	$\beta_{РЕШ}$	120
5. Предел прочности измельчаемого материала при растяжении	МПа	$[\sigma_M]$	5
6. Плотность измельчаемого материала	кг/м^3	ρ_M	2000
Расчётные параметры			
7. Теоретический минимальный начальный размер частиц измельчаемого материала	мм	$d_{МН}$	1,31
8. Рабочая скорость вращения ротора	м/с	v_P	276
9. Диаметр ротора	мм	D_P	1755
10. Длина ротора	мм	L_P	1755
11. Номинальная мощность привода	кВт	N	247
12. Минимальная мощность привода	кВт	N_{min}	92
13. Максимальная мощность привода	кВт	N_{max}	308
14. Удельные энергозатраты на измельчение материала	кВт·час/т	e	54
15. Остаток на решётке	%	$p_{РЕШ}$	30
16. Доля подрешёточного продукта	%	p	95
17. Теоретический минимальный конечный размер частиц измельчаемого материала	мм	$d_{МК}$	0,25
18. Теоретическая минимальная степень измельчения	–	i	5,2

На рисунке 3 приведены графические зависимости доли подрешёточного продукта и теоретического минимального конечного размера частиц измельчаемого материала от угла установки подовой решётки.

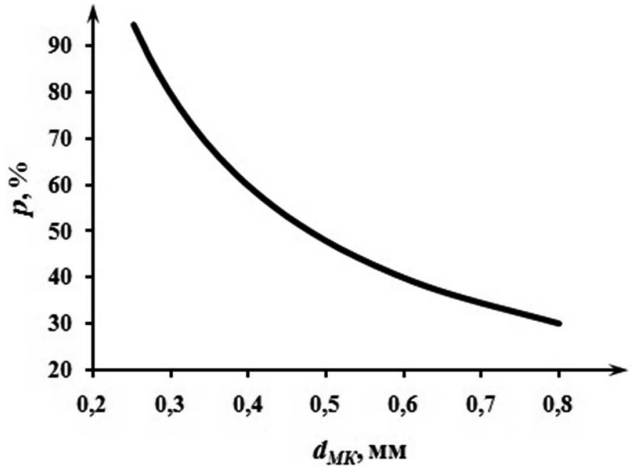


Рисунок 2 – Зависимость $p = f(d_{МК})$ для $\beta_{РЕШ}$ = 120 град.

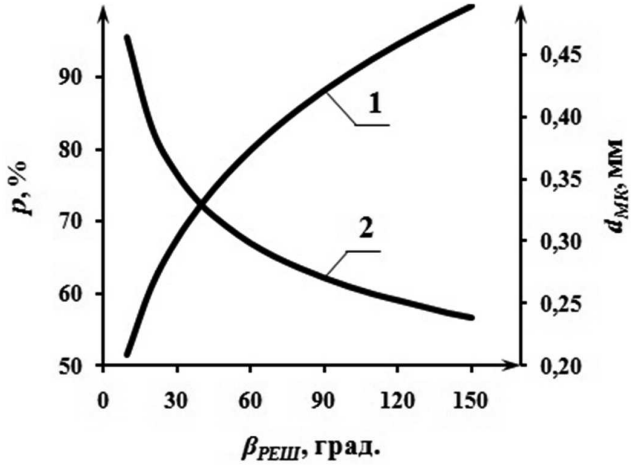


Рисунок 3 – Зависимости доли подрешёточного продукта и теоретического минимального конечного размера частиц измельчаемого материала от угла установки подовой решётки: 1 – $p = f(\beta_{РЕШ})$; 2 – $d_{МК} = f(\beta_{РЕШ})$

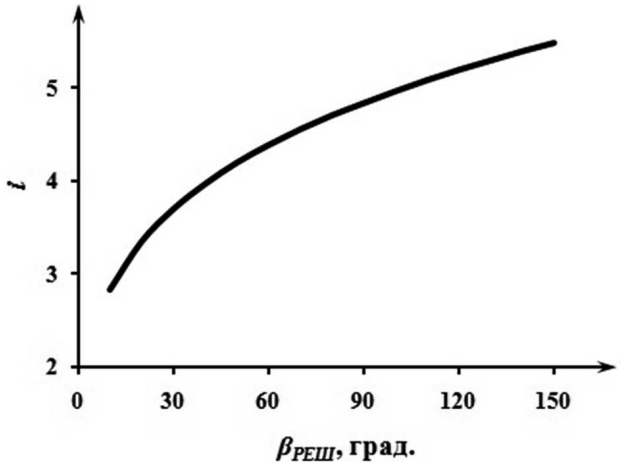


Рисунок 4 – Зависимость теоретической минимальной степени измельчения от угла установки подовой решётки $i = f(\beta_{РЕШ})$

Анализируя полученные графики рисунка 3, можно сказать, что при номинальном значении угла установки подовой решётки в 120 градусов, диапазон его изменения ограничен:

1) слева значением $\beta_{РЕШ}$ = 100 градусов, т.к. при этом доля подрешёточного продукта снижается до p = 90 %, что является нежелательным для поточного производства технического углерода;

2) справа значением $\beta_{РЕШ}$ = 150 градусов, т.к. при этом доля подрешёточного продукта повышается практически до p ≈ 100 % и дальнейшее увеличение $\beta_{РЕШ}$ становится нецелесообразным.

В последнем случае теоретическая минимальная степень измельчения достигает своего максимума i = 5,5 (рис. 4).

Таким образом, с помощью разработанной инженерной методики расчёта молотковой дробилки, работающей в качестве микроизмельчителя в производстве технического углерода, можно определить оптимальное значение угла установки его подовой решётки в зависимости от технологических условий.

Литература:

1. Шопин В.М. Создание и применение процессов и аппаратов улавливания целевых продуктов в производстве технического углерода : Дис. … докт. техн. наук: 05.17.08. – Омск, 2014. – 422 с.

2. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты : учеб. пособие. – Омск : ОАО «Техуглерод», 2004. – 228 с.

3. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. – 2-е изд., перераб. – М. : Химия, 1977. – 368 с.

4. Клушанцев Б.В. Дробилки. Конструкция, ремонт, особенности эксплуатации / Б.В. Клушанцев, А.И. Косарев, Ю.А. Муйземнек. – М. : Машиностроение, 1990. – 320 с.

5. Андреев С.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е. Андреев, В.А. Перов, В.В. Зверевич. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1980. – 415 с.

References:

1. Shopin V.M. Creation and application of processes and devices for capturing target products in the production of carbon black : Dis. PhD. – Omsk, 2014. – 422 p.
2. Ivanovsky V.I. Carbon black. Processes and devices : studies. manual. – Omsk : PR «Carbon black», 2004. – 228 p.
3. Sidenko P.M. Chemical industry grinding. – 2nd ed., revised. – M. : Chemistry, 1977. – 368 p.
4. Klushantsev B.V. Crushers. Construction, repair, operation features / B.V. Klushantsev, A.I. Kosarev, Y.A. Muizemnek. – M. : Mechanical Engineering, 1990. – 320 p.
5. Andreev S.E. Mineral crushing, grinding and screening / S.E. Andreev, V.A. Perov, V.V. Zverevich. – 3rd ed., revised. and add. – M. : Nedra, 1980. – 415 p.

УДК 66.0.631

ПРОЦЕСС ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОСОДЕРЖАЩЕЙ ВУЛКАНИТОВОЙ ЗОЛЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУПЕРФОСФАТА

●●●●●

THE PROCESS OF USING MICROELEMENT-CONTAINING VULCANITE ASH IN THE PRODUCTION OF SUPERPHOSPHATE

Газвини Камаля Адил кызы
ассистент,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
gazvini@bk.ru

Аннотация. Данная исследовательская работа посвящена выявлению некоторых кинетических закономерностей процесса получения суперфосфата с применением микроэлементосодержащей вулканитовой золы. В этом направлении проведена определенная исследовательская работа, получены положительные результаты, данные обобщены.

Ключевые слова: вулканитовая зола, датолит, аппарат, турмалин, сточные воды, гранулированныйсуперфосфат, молибден.

Gazvini Kamala Adil qizi
Assistant,
Azerbaijan State Oil and Industry University
gazvini@bk.ru

Annotation. This research work is devoted to the identification of some kinetic regularities of the process of obtaining superphosphate with the use of microelement-containing volcanic ash. Some research has been carried out in this direction, positive results have been obtained, and the data has been summarized.

Keywords: volcanic ash, datolite, apparatus, tourmaline, waste water, granulated superphosphate, molybdenum.

В различных отраслей предполагает наличие огромного количества золы и почв вулканного происхождения. В настоящее время известно их применение в различных отраслях, таких как производство цемента, стекла, получение элементарных микроэлементов и т.д. Получения микроэлементо содержащего суперфосфата, в основном, использованы датолит, аппарат, турмалин, сточные воды, обогащённые цинком, молибденом и в тоже время, микроэлементами [1].

Получение простого гранулированного суперфосфата модифици- рованного микроэлементами с использованием вулканитовой золы. Источником микроэлементосодержащего сырья является вулканитовая зола или воды из вулканитовой золы, которые содержат 0,06 ÷ 4,0 % бора. В работе также использованы:

Апатитовый концентрат (Апк.): 39,4 % P_2O_5, 3,1 % F;

Отработанная серная кислота (ОСК-1 и 2) 30–65 ÷ 88–94 % H_2SO_4.

Для получения суперфосфората, было определено количество микроэлементов, переходящие из вулканитовой золы в кислоту. Эти исследования проводились следующим образом. В стеклянный реактор объёмом 0,6–1,0 литр заливается серная кислота. Смеситель запускается в работу и серная кислота нагревается до 55–65 % С.

Расчетное количество золы подается в реактор в течение 30 минут. Со временем, из пульпы берётся проба и анализируется, определяется количество микроэлементов, переходящие из золы в раствор. Затем полученный раствор используется для получения суперфосфата из Апк.

С целью выяснения сути кинетики процесса перехода микроэлементов, переходящие из вулканитовой золы в кислотный раствор, нужно было определить влияние на процесс других параметров. Причина переходов микроэлементов определенного количества из вулканитовой золы в раствор выявлены недостаточно. И, поэтому необходимо изучить влияние других факторов.

Отработанная концентрированная серная кислота смешивается с микроэлементосодержащим раствором, а затем получают суперфосфат традиционным методом [2].

Полученный суперфосфат высушивали в сушильном шкафе в течение 1,5–2,0 часов и нейтрализовали ракушечником. В полученном простом суперфосфате определены усвояемый, свободный P_2O_5; влажность; выход продукта и прочность гранул. Кроме этого, во второй части исследования, вулканитовая зола введена в сухом виде. Количество вулканитовой золы вводили в количестве 1–15 м.ч. на 100 м.ч. Апк.

Результаты представлены в таблице 1.

Экспериментально определено, что предварительное растворение вулканитовой золы в отработанной кислоте является более полезным. Во-первых, содержание микроэлементов в вулканитовой золы полностью распределяются по всей массе суперфосфата. Во-вторых, имеющие микро и макроэлементы в составе вулканитовой золы с серной кислотой образуют различные соли. Как уже отмечено, эти соли увеличивают скорость реакции и положительно влияют на рост объема кристаллов $CaSO_4 \cdot H_2O$.

Таблица 1 – Показатели полученного суперфосфата

Количество вулканитовой золы на 100 м.ч. Апк.	Основные показатели гранулированного % суперфосфата						
	Количество микроэлементов	P_2O_5 усв.	P_2O_5 св.	H_2O	Фтор	Выход прод.	Прочность гранул, мПа
1	0,09	18,3	3,3	3,2	1,3	75,5	1,6
2	0,10	18,5	3,3	3,2	1,2	76,6	1,8
3	0,11	18,7	2,9	3,2	0,9	77,3	1,9
4	0,13	18,7	2,8	3,1	0,9	78,5	2,2
5	0,14	19,1	2,8	3,1	0,9	82,3	2,3
6	0,15	19,2	2,8	3,1	0,9	88,3	2,4
7	0,16	19,4	2,8	3,1	0,85	88,8	2,4
8	0,19	19,5	2,8	3,1	0,84	88,9	2,5
9	0,19	20,1	2,5	3,1	0,83	89,9	2,5
10	0,20	20,3	2,5	3,1	0,83	89,9	2,4
11	0,21	20,4	2,5	3,1	0,82	89,9	2,5
12	0,23	20,4	2,5	3,1	0,84	90,1	2,4
13	0,23	20,4	2,5	3,1	0,84	90,1	2,4
14	0,23	20,4	2,6	3,2	0,83	90,2	2,4
15	0,25	20,5	2,7	3,2	0,83	90,6	2,4
–	–	17,9	3,5	3,3	1,5	73,5	1,5

В то же время увеличивается степень разложения Апк и это способствует отделению фтористых газов.

Выводы

Результаты опытов показывают, что количество микроэлементов в составе вулканитовой золы достаточно для получения гранулированного суперфосфата модифицированного микроэлементами. Также экономится расходуемый апатитовый концентрат в производстве суперфосфата. Создается условие для увеличения кристаллов $CaSO_4$, образованные в результате взаимодействия серной кислоты и апатитового концентрата. При участии микроэлементов на первом этапе реакции между элементами, имеющиеся в составе фосфата и H_2SO_4, а также между H_2PO_4, полученной на этом же этапе, образуются различные соли. Полученные соли снижают pH среды во время реакции. Известно, что снижение pH среды увеличивает скорости реакции, т.е. увеличивается активность ионов свободного водорода (H^+).

Литература:

1. Алосманов М.С., Асуда Атеш, Шафак Крал // Журнал Дога. – 2006. – № 3. – С. 37–45.
2. Газвини К.А., Ибрагимов Ч.Ш., Атаев М.Ш. Исследования кинетики процесса разложения фосфоросодержащих, минеральных соединений // XIX Международная аучная конференция «Теория и практика современной науки». – М., 2015. – С. 19–23.

References:

1. Alosmanov M.S., Asuda Atesh, Shafak Kral // Journal Doga. – 2006. – № 3. – P. 37–45.
2. Gazvini K.A., Ibragimov C.S., Ataev M.S. Research of kinetics of process of decomposition of phosphorus-containing, mineral compounds // XIX International scientific conference «Theory and practice of modern science». – M., 2015. – P. 19–23.

УДК 66.011

БЕЗИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОТОКА ПО ПРОФИЛЮ СКОРОСТИ

●●●●●

A NON-INDICATOR METHOD FOR DETERMINING THE STRUCTURE OF A STREAM FROM A VELOCITY PROFILE

Голованчиков Александр Борисович
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Меренцов Николай Анатольевич
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Волжская Александра Владимировна
магистрант кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
volzhskayaav@gmail.com

Прохоренко Наталья Андреевна
старший преподаватель кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Аннотация. Описание метода определения структуры потока в трубах, массообменных насадочных и тарельчатых, колонных аппаратах и химических реакторах, а также объектах других химической технологии и экологии.

Ключевые слова: структура потока, профиль скорости, индикатор, кривые и функции отклика, дисперсия, число Пекле, ячеечная, диффузионная и комбинированная модели.

Golovanchikov Alexander Borisovich
Grand Ph. D. in Engineering sciences,
Professor,
Professor of the Department «Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Merentsov Nikolay Anatolyevich
Ph. D. in Engineering sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department «Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Volzhskaya Alexandra Vladimirovna
Master Student of the department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
volzhskayaav@gmail.com

Prokhorenko Natalya Andreevna
Senior Lecturer of the department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Annotation. Description of the method for determining the flow structure in pipes, mass transfer nozzles and disk, column apparatuses and chemical reactors, as well as objects of other chemical technology and ecology.

Keywords: flow structure, velocity profile, indicator, response curves and functions, dispersion, Peclet number, cell, diffusion and combined models.

В отличии от известного метода определения структуры потока: дифференциальных и интегральных кривых и функций отклика или так называемых функций распределения по времени пребывания в объекте (РВП), когда в объект подается стандартный импульсный или ступенчатый сигнал, предлагаемый метод позволяет определять вышеназванные функции отклика по профилю скорости, а так же определять по экспериментальной зависимости скорости от радиуса параметры структуры потока: дисперсию, время запаздывания, число ячеек в ячеечной модели, число Пекле по диффузионной модели и другие параметры при моделировании структуры потока другими комбинированными моделями.

Известный метод определения структуры потока основан на подаче входного импульсного, ступенчатого или другого стандартного сигнала на вход объекта: трубы, массо- или теплообменного аппарата и реактора, снятия так называемой кривой отклика на выходе, её математической обработке с целью моделирования структуры потока по типовым или комбинированным моделям структуры потока с определением их параметров: числом ячеек в ячеечной модели, числом Пекле в диффузионной модели, долей объемов зон идеального вытеснения или смешения при их последовательном и параллельном соединении и т.п. [1, 2].

Недостатками индикаторного метода определения структуры потока является относительная сложность оборудования, проблемы с точностью создания входного сигнала, проблемы со снятием кривых отклика с помощью радиационных изотопов и т.п.

Целью является определение параметров структуры потока по профилю скорости в объекте безиндикаторным методом соответственно.

По физическому смыслу доля частиц потока, выходящего из объекта в момент $\theta = t/\tau$ за время $d\theta$, соответствует доли расхода:

$$Cd\theta = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \nu \cdot dr}{\pi \cdot R^2 \cdot \nu_c}, \quad (1)$$

где t – текущее время; τ – среднее время; C – дифференциальная функция отклика, r – текущий радиус, R – радиус трубы или аппарата, ν и ν_c соответственно текущая скорость и средняя скорость в объекте.

Элементарное время:

$$d\theta = \frac{\nu_c}{\nu^2} d\nu. \quad (2)$$

Тогда зная профиль скорости расчетные формулы для дифференциальной С-кривой отклика:

$$C = \frac{2}{(R \cdot \nu_c)^2} \cdot \frac{\nu^3}{d\nu / dr}. \quad (3)$$

А для интегральной С-функции отклика:

$$F = \frac{2}{R \cdot \nu_s} \int_0^r r \cdot \nu \cdot dr. \quad (4)$$

Дисперсия С-функции отклика определяется формулой:

$$\sigma^2 = \frac{2 \cdot \nu_s}{R^2} \int_0^1 \frac{r \cdot dr}{\nu} - 1. \quad (5)$$

Ниже приведены результаты расчетов по формулам (1) ÷ (5) для профиля скорости в трубе, описываемого степенной формулой:

$$\nu = \nu_0 \cdot \left(1 - \frac{r}{R}\right)^n. \quad (6)$$

График профиля скорости приведен на рисунке 1, а результаты расчетов экспериментальной С-кривой отклика и моделирующих её функции представлены на рисунке 2. На рисунке 3 представлена интегральная F-кривая отклика для профиля скорости.

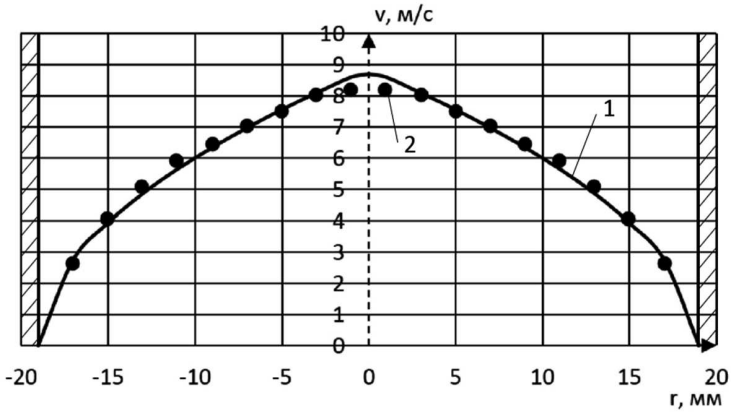


Рисунок 1 – Профиль скорости движения газа в трубе с насадкой:
1 – рассчитанный по уравнению; 2 – экспериментальные значения

Как видно из графиков рисунке 2 комбинированная модель последовательного соединения зон идеального вытеснения и смешения наилучшим образом описывает рассчитанную по уравнениям (1) и (6) профиль скорости в трубе.

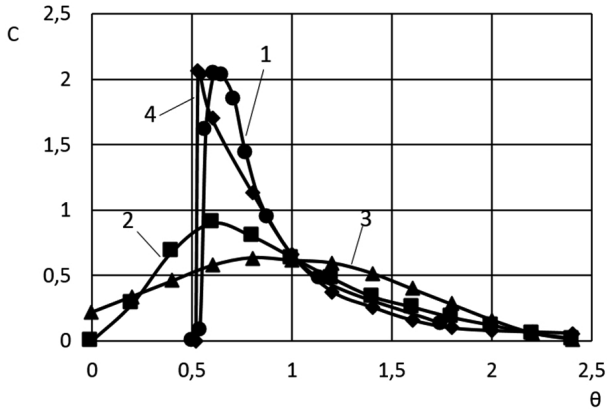


Рисунок 2 – С-кривые отклика для различных моделей движения:
1 – рассчитанная по профилю скорости с помощью (3);
2 – ячеечная модель при числе ячеек n = 3; 3 – диффузионная модель;
4 – комбинированная модель зон вытеснения и смешения

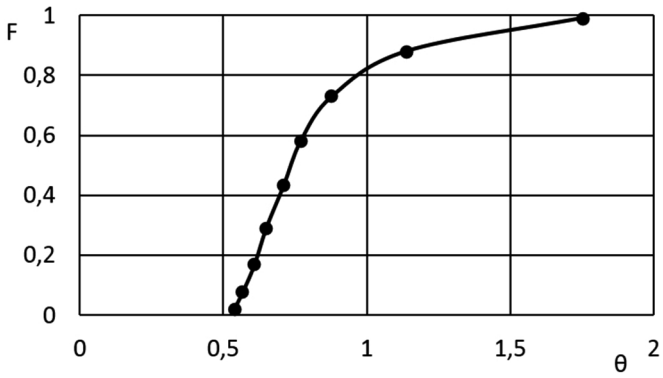


Рисунок 3 – F-кривая отклика рассчитанная по формуле (4)

Литература:

1. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / пер. с англ. К.К. Кирдин и Ю.А. Соколинский. – М. : Химия, 1969. – 620 с.
2. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии : учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1985. – 448 с.

References:

1. Levenshpil O. Engineering design of chemical processes / trans. from English K.K. Kirdin and Yu.A. Sokolinsky. – M. : Chemistry, 1969. – 620 p.
2. Kafarov V.V. Methods of cybernetics in chemistry and chemical technology: a textbook for high schools. – 4th ed., Revised. and add. – M. : Chemistry, 1985. – 448 p.

УДК 66.048.3.069.833

НАСАДКА ДЛЯ ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

●●●●●

NOZZLE FOR HEAT AND MASS TRANSFER APPARATUS

Голованчиков Александр Борисович
профессор, доктор технических наук,
Волгоградский государственный технический университет

Прохоренко Наталья Андреевна
старший преподаватель,
Волгоградский государственный технический университет

Миропольский Никита Александрович
магистр 1-го года обучения,
Волгоградский государственный технический университет

Бодров Алексей Олегович
магистр 1-го года обучения,
Волгоградский государственный технический университет
ubisoft92@mail.ru

Аннотация. Описание конструкции насадки выполненная из материала обладающего эффектом памяти, например Х18Н10Т, то есть изменяющей своей форму в горячем состоянии и возвращающейся в первоначальную форму в холодном состоянии. В частности, в холодном состоянии – это листовая насадка с гладкой поверхностью, в горячем состоянии с волнистой поверхностью.

Ключевые слова: материал с эффектом памяти, насадка листовая, гладка и волнистая поверхность тепло- и массопередачи, удаление термических отложений.

Golovanchikov Alexander Borisovich
Professor, Doctor of Technical Sciences,
Volgograd State Technical University

Prokhorenko Natalya Andreyevna
Senior Lecturer,
Volgograd State Technical University

Miropolsky Nikita Alexandrovich
Master of the 1st year of study,
Volgograd State Technical University

Bodrov Alexey Olegovich
Master of the 1st year of study,
Volgograd State Technical University
ubisoft92@mail.ru

Annotation. A description of the design of the nozzle made of a material with a memory effect, for example X18H10T, that is, changing its shape in the hot state and returning to its original shape in the cold state. In particular, in a cold state it is a sheet nozzle with a smooth surface, in a hot state with a wavy surface.

Keywords: material with memory effect, sheet nozzle, smooth and wavy surface of heat and mass transfer, removal of thermal deposits.

Известные типовые конструкции листовых насадок имеют гладкую или волнистую поверхность (рисунок 1) [1, 2]. Общим недостатком таких листовых насадок является сложность удаления термических отложений: сажи, накипи, солевого камня и других твердых продуктов деструкции.

Целью работы является упрощение метода удалений вышеназванных термических отложений с поверхностей листовых насадок.

Цель достигается тем, что насадка для массообменного аппарата, состоящая из гофрированных плоскопараллельных листов с вертикальным расположением гофр, причем гофры выполнены из материала, обладающего эффектом памяти [3].

Выполнение гофр из материала, обладающего эффектом памяти, позволяет под действием температур распрямляться в прямое полотно, из-за чего после прекращения процесса и понижения температуры в аппарате, прямое полотно будет опять возвращать свою прежнюю форму – гофру, что приводит к растрескиванию отложений солевого колена, продуктов деструкции и других материалов и происходит самопроизвольное их удаление с поверхности материала, что будет способствовать увеличению производительности. Возможно и другое изменение формы поверхности: в холодном состоянии – гладка поверхность, в горячем – гофрированная.

На рисунке 1 представлен общий вид насадки для массообменного аппарата; на рисунке 2 – насадка для массообменного аппарата при рабочей температуре.

Насадка для массообменного аппарата, представляет собой гофрированные плоскопараллельные листы 1, которые крепятся к траверсам 2, находящимся внутри корпуса 3.

Насадка для массообменного аппарата работает следующим образом. Под действием протекающего процесса внутри корпуса 3 начинает повышаться температура, из-за чего гофрированные плоскопараллельные листы 1, прикрепленные к траверсам 2, начинают распрямляться в прямое полотно (как показано на фиг. 2), а отложения и продукты деструкции из-за деформаций и напряжений растрескиваются и удаляются с поверхности гофрированных плоскопараллельных листов 1.

Это уменьшает время удаления этих отложений при остановках и ремонта, а значит, позволяет увеличить основное время работы и производительность.

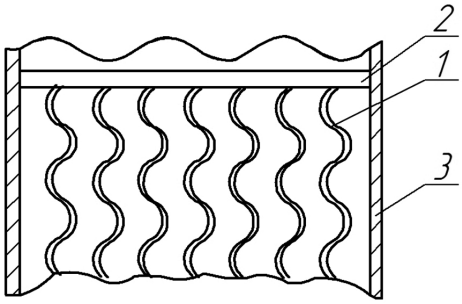


Рисунок 1 – общий вид насадки для массообменного аппарата: 1 – плоскопараллельные листы; 2 – траверсы; 3 – корпус

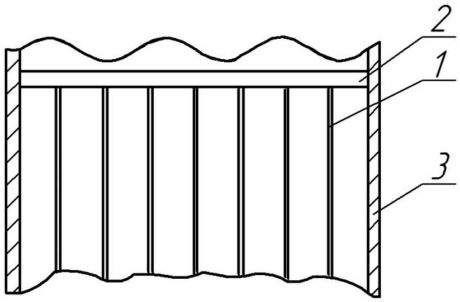


Рисунок 2 – насадка для массообменного аппарата при рабочей температуре: 1– плоскопараллельные листы; 2 – траверсы; 3 – корпус

Пример 1. В ректификационной колонне в холодном состоянии при температуре 20 °С листы 1 материала находятся в гофрированном состоянии (рисунок 1) и выполнены из материала, обладающего эффектом памяти, например, из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. При разделении бинарной смеси «метиловый спирт – вода», которая кипит при температуре от 70 °С в верхней части колонны до 100 °С, в нижней части колонны гофрированные листы 1 распрямляются и принимают плоскую форму (рис. 2). При остановке колонны на ремонт она охлаждается, плоские листы 1 возвращаются в гофрированные состояние, при этом термические отложения на поверхности раскалываются и удаляются с нее. Это облегчает подготовку колонны к новому циклу работы, уменьшает время подготовки и увеличивает основное время, тем самым значительно повышает производительность.

Пример 2. В абсорбционной колонне процесс улавливания сероводорода из природного или попутного газа водным раствором моноэтаноламина идет при температуре 20 °С и листы находятся в гофрированном состоянии. Десорбцию раствора моноэтаноламина проводят при 100 °С, а так как листы насадки выполнены из материала, обладающего эффектом памяти, то гофры распрямляются, продукты деструкции на поверхности листов при этом откалываются и легко удаляются с их поверхности. Это уменьшает время удаления продуктов деструкции с поверхности листов, увеличивает основное время работы, следовательно, и производительность в целом.

Таким образом, предлагаемая конструкция листовых насадок, выполненных из материалов, обладающих эффектом памяти, позволяет значительно упрощать удаление термических отложений, что уменьшает время подготовки таких листовых насадок к новому циклу работы, увеличивает основное рабочее время тепломассообменных аппаратов с такими листовыми насадками, а значит способствует росту производительности.

На предлагаемую конструкцию листовой насадки подана заявка на полезную модель.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90002.

Литература:

1. Машины и аппараты химических производств : учебник для вузов / А.С. Тимонин, Б.Г. Балдин и др.; Под общей редакцией А.С. Тимомнина. – Калуга : Изд. Ноосфера, 2014. – 856 с.
2. Лукьянец В.А. Физические эффекты в машиностроении : справочник. – М. : Машиностроение, 1993.
3. Голованчиков А.Б. Динамические контактные устройства в массообменных аппаратах : учеб. пособие / А.Б. Голованчиков, Н.А. Прохоренко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – 76 с.

Reference:

1. Machines and apparatus for chemical production: Textbook for high schools / A.S. Timonin, B.G. Baldin et al.; Under the general editorship of A.S. Timomnina. – Kaluga : Ed. Noosphere, 2014. – 885 p.
2. Lukyanets V. Physical effects in mechanical engineering: a guide. – M. : Mechanical Engineering, 1993.
3. Golovanchikov A.B. Dynamic contact devices in mass transfer devices: textbook. allowance / A.B. Golovanchikov, N.A. Prokhorenko; Volgograd State Technical University. – Volgograd, 2019. – 76 p.

УДК 504.06+66.0

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ НДТ

●●●●●

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGIES OF GAS CONDENSATE STABILIZATION BASED ON THE PRINCIPLES OF NDT

Гребенкина Анна Владимировна
Кубанский государственный технологический университет
grebenkinaanna94@mail.ru

Сыроватка Владимир Антонович
кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
SVA2020Gazprom@mail.ru

Косулина Татьяна Петровна
доктор химических наук,
профессор кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
kosylina@rambler.ru

Аннотация. В данной статье рассматриваются технологии стабилизации газового конденсата, применение которых направлено на увеличение выхода стабильного конденсата, определяющее ресурсосбережение жидких углеводородов в соответствии с принципами НДТ.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии (НДТ), стабилизация газового конденсата, ресурсосбережение.

Grebenkina Anna Vladimirovna
Kuban state technological University
grebenkinaanna94@mail.ru

Syrovatka Vladimir Antonovich
Candidate of Technical Sciences,
Senior Lecturer of the Department of oil and gas technology,
Kuban state technological University
SVA2020Gazprom@mail.ru

Kosulina Tatyana Petrovna
Doctor of Chemistry,
Professor of the Department of oil and gas technology,
Kuban state technological University
kosylina@rambler.ru

Annotation. This article discusses gas condensate stabilization technologies, the use of which is aimed at increasing the yield of stable condensate, which determines the resource conservation of liquid hydrocarbons in accordance with the principles of BAT.

Keywords: best available technologies (BAT), gas condensate stabilization, resource saving.

В процессе подготовки природного газа к транспорту важным этапом является его осушка и очистка. Наиболее часто используют адсорбционный способ, позволяющий одновременно удалить воду и углеводороды C_{5+} из природного газа.

Процесс адсорбционной осушки характеризуется цикличностью стадий адсорбция – регенерация – охлаждение. На стадии регенерации сорбента образуется газ, насыщенный водой и углеводородами. Из газа регенерации выделяют углеводородный конденсат и подвергают стабилизации для удаления легких углеводородов и получения целевого продукта – стабильного конденсата, являющегося сырьем для производства моторных топлив и продуктов нефтехимии.

Выбор способа стабилизации углеводородного конденсата необходимо основывать на соответствии принципам наилучших доступных технологий (НДТ) с целью получения наибольшего выхода целевого продукта. НДТ позволяют обеспечить ресурсосбережение наиболее эффективным, технически осуществимым, экологически обоснованным и экономически оправданным способом.

В настоящее время в информационно-техническом справочнике по НДТ [1] рассматриваются следующие способы стабилизации газового конденсата:

– ступенчатое выветривание (сепарация, дегазация);
– стабилизация в ректификационных колоннах;
– комбинирование дегазации и ректификации.

Ступенчатая дегазация – простейший метод стабилизации, при котором за счет ступенчатого сброса давления происходит однократное испарение наиболее легких компонентов, которые в виде газа отделяются от конденсата. От содержания в конденсате углеводородов до C_4 зависит необходимое количество ступеней дегазации. Газ дегазации может быть использован в качестве топливного газа для собственных нужд.

Последовательная дегазация имеет существенный недостаток – нечеткое разделение углеводородов, что ведет к потерям углеводородов C_{5+} с газами стабилизации и легких углеводородов с конденсатом.

Целью ресурсосбережения является извлечение дополнительных количеств жидких углеводородов C_{5+} из газов дегазации. Это приведет к увеличению выхода стабильного конденсата, снизит потери углеводородов C_{5+} 3 класса опасности и обеспечит сырьевой потенциал для нефтехимии.

В последнее время эта проблема решается промышленно применимыми методами. Разработан способ стабилизации газового конденсата [2], включающий трехступенчатую сепарацию редуцированного нестабильного конденсата с компримированием газов дегазации второй и третьей ступени, охлаждением полученной смеси и сепарацией компрессата в условиях дефлегмации и стабилизации флегмы с получением пропан-бутановой фракции. Газ первой ступени дегазации рекомендован в качестве топливного газа, что снижает потребление внешних энергетических ресурсов и количество выбросов вредных веществ 1–4 класса опасности в атмосферу при сжигании на факеле. Предложенный способ позволяет избежать потерь ценных компонентов C_3 и C_4 газоконденсата и расширить ассортимент топливной товарной продукции.

На кафедре технологии нефти и газа КубГТУ разработан способ стабилизации газового конденсата, основанный на использовании изоэнтальпийного расширения (дросселирования) отработанного газа регенерации и последующей сепарацией. Выполнен расчет на моделирующей программе «HYSYS» и построена математическая модель установки стабилизации газового конденсата по схеме (рис. 1). Во избежание потерь тяжелых углеводородов C_{5+} из газа, отделившегося в сепараторе 1 первой ступени дегазации, предлагается изоэнтальпийное расширение с помощью дросселя 5 для охлаждения с последующим отделением дополнительных количеств конденсата в сепараторе 2. Конденсат из сепаратора 2 присоединяется к потоку углеводородного конденсата из первой ступени дегазации 1 и проходит последовательную дегазацию второй и третьей ступени в сепараторах 3 и 4. По результатам расчетов дроссилирование газа дегазации и последующая сепарация позволяет увеличить выход стабильного конденсата на 50 % без использования дорогостоящего оборудования.

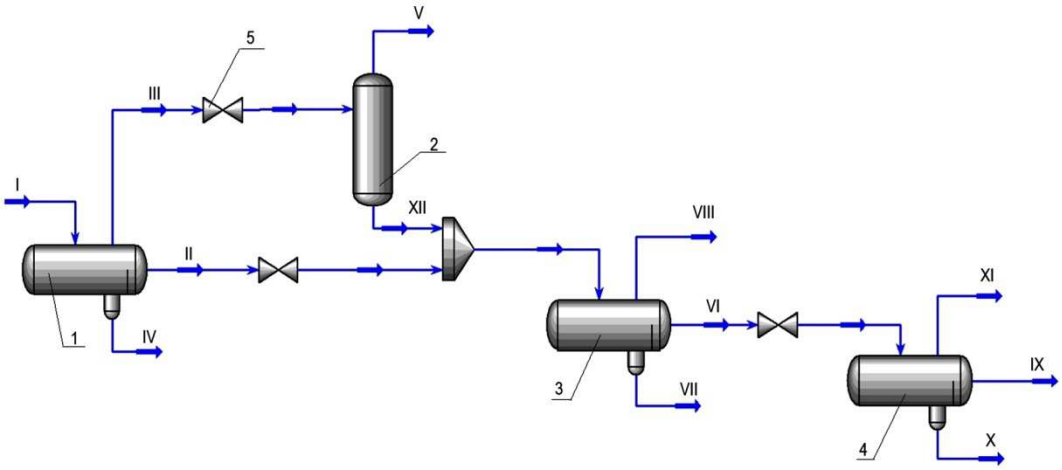


Рисунок 1 – Схема установки стабилизации газового конденсата: 1, 2, 3, 4 – сепараторы; 5 – дроссель; I – отработанный газ регенерации; IV, VII, X – техвода; II, VI, XII – нестабильный конденсат; III, V, VIII, XI – газ дегазации; IX – стабильный конденсат

Таким образом, технология позволяет выделить дополнительные количества углеводородов C_{5+} из газа дегазации, что увеличит выход стабильного конденсата, снизив потери тяжелых углеводородов C_{5+}.

В настоящее время чаще всего применяется комбинирование процессов сепарации и ректификации, что позволяет добиться более четкого разделения углеводородов и избежать потери тяжелых углеводородов C_{5+} с газами дегазации. Разработан способ подготовки углеводородного газа и установка для его осуществления (рис. 2), при котором снижаются потери целевых тяжелых углеводородов C_{5+} и увеличивается выработка стабильного конденсата IX [3, 4]. Технологическая схема процесса приведена на рисунках 3, 4. Из блока адсорбционной осушки из сепаратора 12 (рис. 3) газ дегазации V после дросселирования подается в рекуперативный теплообменник 16 для охлаждения углеводородного конденсата и направляется на ректификацию в колонну 17 (рис. 4). При ректификации жидкая фаза при контактировании с восходящей газовой фазой обогащается более высококипящими углеводородами, а поднимающиеся газовые потоки обогащаются низкокипящими углеводородами. Это позволяет отделить сконденсированные тяжелые углеводороды газа дегазации.

Изоэнтальпийное расширение позволяет повысить степень извлечения тяжелых углеводородов из газа дегазации V на 13 % в интервале низких температур, последующая низкотемпературная ректификация (рис. 4) потоков XIV, XV увеличивает количество стабильного углеводородного конденсата IX на 20 % [5].

Таким образом, извлечение дополнительных количеств углеводородов C_{5+} из газа дегазации с помощью рассмотренных технологий стабилизации газового конденсата позволяет увеличить выход стабильного конденсата, а также минимизировать потери углеводородов C_{5+}.

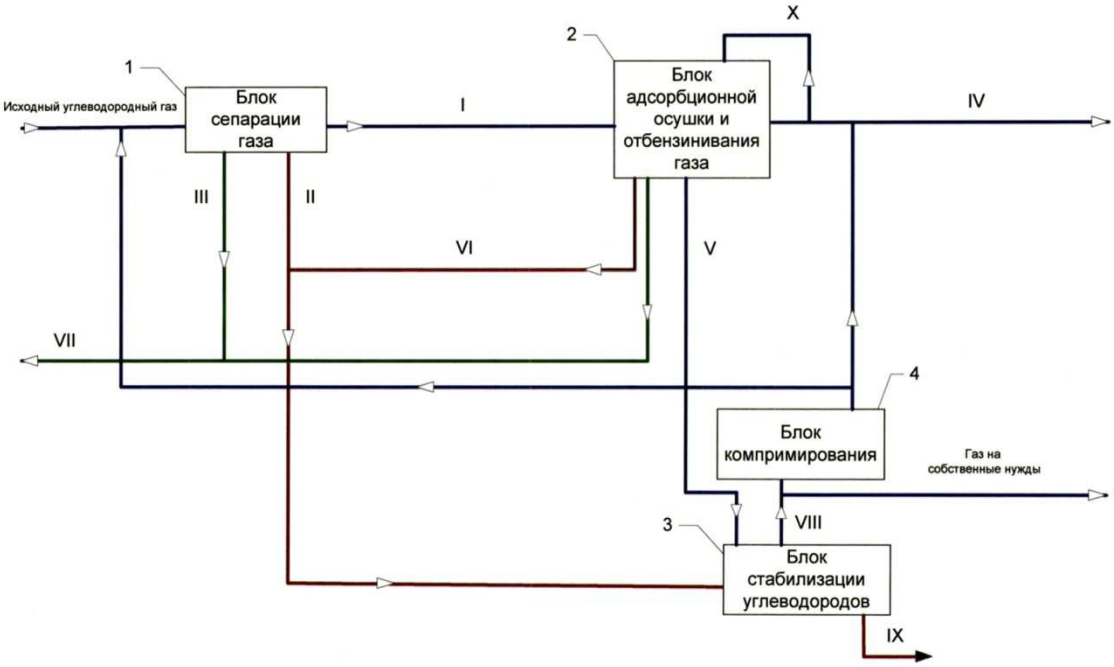


Рисунок 2 – Установка подготовки углеводородного газа:
1 – блок сепарации газа; 2 – блок адсорбционной осушки и отбензинивания газа; 3 – блок стабилизации углеводородов; 4 – блок компримирования; I – отсепарированный газ; II – углеводородный конденсат; IV –подготовленный газ; V – газ дегазации; VI – углеводородный конденсат; III, VII – техвода; VIII – газы стабилизации; IX – стабильный конденсат; X – газ охлаждения

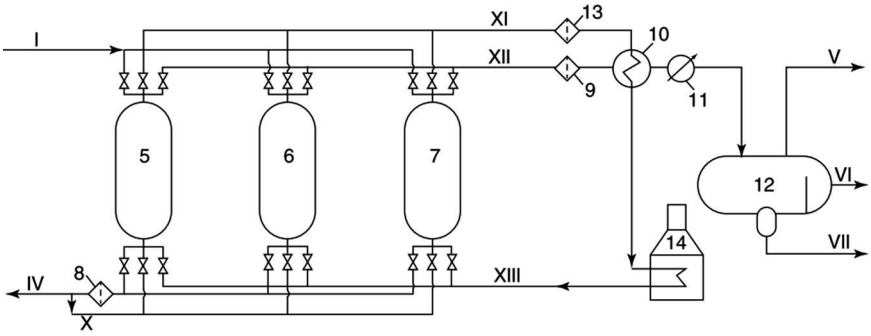


Рисунок 3 – Блок адсорбционной осушки и очистки газа: 5, 6, 7 – адсорберы; 8, 9, 13 – фильтры; 10 – рекуперативный теплообменник; 11 – холодильник; 12 – сепаратор; I – отсепарированный газ; IV – подготовленный газ; V – газ дегазации; VI – углеводородный конденсат; VII – техвода; X, XI – газ охлаждения; XII – газ после проведения регенерации, XIII – газ регенерации

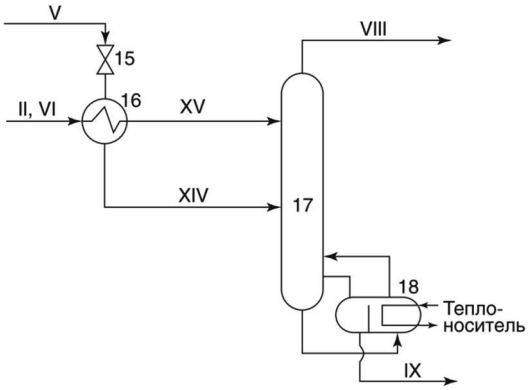


Рисунок 4 – Блок стабилизации углеводородов: 15 – дроссель; 16 – рекуперативный теплообменник; 17 – ректификационно-отпарная колонна; 18 – ребойлер; II – углеводородный конденсат; V – газ дегазации; VI – углеводородный конденсат; VIII – газ стабилизации; IX – стабильный конденсат; XIV – охлажденный газ дегазации; XV – охлажденный углеводородный конденсат

Оценка технологий стабилизации конденсата, основанных на использовании изоэнтальпийного расширения (дросселирования) газа дегазации, в качестве НДТ включает пять последовательных шагов [1] и приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Пошаговая характеристика технологий стабилизации конденсата на соответствие принципам НДТ

Критерий	Технология, основанная на использовании изоэнтальпийного расширения газа дегазации с последующей низкотемпературной ректификацией	Технология, основанная на использовании изоэнтальпийного расширения газа дегазации с последующей сепарацией
Наименьший уровень негативного воздействия технологии на окружающую среду	– Сокращение потерь углеводородов C_{5+} за счет конденсации жидкой фазы при дросселировании газа дегазации и отведения в ректификационную колонну. – Использования газов стабилизации в качестве топливного газа сокращает количество выбросов вредных веществ 1–4 класса опасности в атмосферу при сжигании на факеле. – Увеличение потерь углеводородов 3 и 4 класса опасности обусловлены выбросами через неплотности в оборудовании при ректификационном способе выделения стабильного конденсата IX (рис. 2).	– Сокращение потерь углеводородов C_{5+} за счет конденсации жидкой фазы при дросселировании газа дегазации и отведения в сепаратор. – Использования газов дегаза-ции второй и третьей ступени в качестве топливного газа сокращает количество выбросов вредных веществ 1–4 класса опасности в атмосферу при сжигании на факеле. – Сокращение потерь углеводородов 3 и 4 класса опасности через неплотности при использовании сепарации для выделения стабильного конденсата IX (рис. 1).
Экономическая эффективность внедрения и эксплуатации НДТ	– Технология позволяет увеличить выход стабильного углеводородного конденсата на 20 % без использования дополнительного дорогостоящего оборудования для охлаждения потока газа дегазации и выделения сконденсированной жидкой фазы. – Сокращение затрат на энергоресурсы за счет использования газообразных отходов в качестве топливного газа. – Срок окупаемости технологии 1 год [4].	– Технология позволяет увеличить выход стабильного углеводородного конденсата на 50 % без использования дополнительного дорогостоящего оборудования для охлаждения потока газа дегазации. Для отделения сконденсированной жидкой фазы предлагается использование дополнительного сепаратора. – Сокращение затрат на энергоресурсы за счет использования газообразных отходов в качестве топливного газа. – Срок окупаемости технологии 1,6 года.
Применение ресурсо- и энергосберегающих методов	– Ресурсосбережение путем извлечения дополнительных количеств углеводородов C_{5+} из газа дегазации методом ректификации. – Использование газов стабилизации в качестве дополнительного источника энергоносителей. – Значительные затраты энергоносителя за счет подогрева куба колонны ребойлером.	– Ресурсосбережение путем извлечения дополнительных количеств углеводородов C_{5+} из газа дегазации методом сепарации. – Использование газов дегазации в качестве дополнительного источника энергоносителей.
Период внедрения НДТ	Промышленное применение технически осуществимо, для реализации используется типовое оборудование отрасли.	Промышленное применение технически осуществимо, для реализации используется менее металлоемкое типовое оборудование отрасли.
Промышленное внедрение этой технологии на двух и более объектах, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду	Является перспективной технологией	Является перспективной технологией

Предложенные технологии направлены на сокращение негативного воздействия процесса стабилизации газового конденсата на окружающую среду путем вовлечения газа дегазации в ресурсооборот, промышленное применение технически осуществимо и экономически обосновано, что дополняет их соответствие принципам НДТ [1].

Литература:

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 50–2017. Переработка природного попутного газа. – М. : БЮРО НДТ, 2017. – 213 с.

2. Способ стабилизации газового конденсата: пат. № 2594217 Российская Федерация: B01D3/14, C07C7/04 / Курочкин А.В.; заявл. 31.08.2015; опубл. 10.08.2016; Бюл. № 22.

3. Способ подготовки углеводородного газа и установка для его осуществления: пат. № 2645105 Российская Федерация: F25J3/00/ Ясьян Ю.П., Сыроватка В.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет» (ФГБОУ ВО «КубГТУ»); заявл. 26.12.2016; опубл. 15.02.2018; Бюл. № 5.

4. Сыроватка В.А. Совершенствование технологии извлечения тяжелых углеводородов C_{5+} из газа регенерации адсорбционной установки подготовки углеводородного газа : автореферат: дисс. … канд. техн. наук. – Астрахань, 2018. – 22 с.

5. Сыроватка В.А., Ясьян Ю.П., Холод В.В. / Усовершенствованная адсорбционная установка подготовки углеводородного газа к транспорту // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 1. – С. 3–6.

References:

1. Information and technical reference on the best available technologies. Its 50–2017. – Processing of natural associated gas. – M. : BUREAU of NDT, 2017. – 213 p.

2. The method of stabilization of gas condensate: Pat. No. 2594217 Russian Federation: B01D 3/14, C07C7/04/ Kurochkin A.V.; declared. 31.08.2015; publ. 10.08.2016; Byul. № 22.

3. Method of preparation of hydrocarbon gas and installation for its implementation: Pat. No. 2645105 Russian Federation: F25J3/00 / Yasyan Yu.P., Syrovatka V.A.; applicant and patent holder Federal state budgetary educational institution of higher education «Kuban state technological University»; applicant. 26.12.2016; publ. 15.02.2018; Byul. № 5.

4. Syrovatka V.A. Improvement of the technology for extracting heavy hydrocarbons C_{5+} from the gas of regeneration of the adsorption unit for the preparation of hydrocarbon gas: abstract : dissertation for the degree of candidate of technical Sciences. – Astrakhan, 2018. – 22 p.

5. Syrovatka V.A., Yasyan Yu.P., Kholod V.V. / Improved adsorption plant for preparing hydrocarbon gas for transport // Oil and gas Technologies. – 2018. – № 1. – P. 3–6.

УДК 621.6.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА ОТ ЕГО ВЛАЖНОСТИ

●●●●●

STUDY OF THE DEPENDENCE BULK MATERIAL CHARACTERISTICS ON ITS HUMIDITY

Гребенникова Валерия Антоновна
студент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
romanenkovaleriya@mail.ru

Мансур Лина Мохамад
студент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
l.mansur2010@yandex.ru

Шагарова Анжелика Анатольевна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
shagarang@mail.ru

Аннотация. В статье представлены методика и результаты экспериментальных исследований зависимости угла естественного откоса и угла обрушения сыпучего материала от его влажности.

Ключевые слова: угол естественного откоса, угол обрушения, сыпучий материал, влажность.

Grebennikova Valeriya Antonovna
Student of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
romanenkovaleriya@mail.ru

Mansur Lina Mohamad
Student of the department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
l.mansur2010@yandex.ru

Shagarova Anzhelika Anatolevna
Ph. D., Associate Professor of the Department «Processes and Apparatus of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
shagarang@mail.ru

Annotation. The article presents the methodology and results of experimental studies of the dependence of the bulk material natural escarpment angle and the angle of repose on its humidity.

Keywords: natural escarpment angle, angle of repose, bulk material, humidity.

Интенсивность и эффективность многих технологических процессов, таких как классификация, измельчение, транспортирование, процессы термической сушки и пр. в значительной степени зависят от механических свойств материала, в частности, от его сыпучести.

Сыпучесть зависит от гранулометрического состава материала, его влажности, степени уплотнения и проявляется по-разному.

Оценку сыпучести высушиваемого материала, как правило, начинают с измерения угла естественного откоса сыпучего материала.

Широкое использование этого показателя в технике для определения наклона стенок при конструировании бункеров, аппаратов, контейнеров, воронок, течек, желобов, хранилищ и транспортирующих лент объясняется простотой и наглядностью его измерения.

Углом естественного откоса называется угол наклона образующей конуса сыпучего материала, отсыпанного без толчков и вибраций, к горизонтальной плоскости. Эта характеристика связана одновременно с аутогезией, внутренним трением и плотностью частиц сыпучего материала и его гранулометрическим составом.

Наряду с углом естественного откоса различают угол обрушения, характеризующий положение поверхности откоса, образованной в результате сползания части сыпучего материала. Угол обрушения всегда больше угла естественного откоса [1]. Угол обрушения служит важным параметром при проектировании транспортных средств и бункеров для хранения сыпучих материалов и наряду с этим применяется в научных исследованиях. В литературе имеются и другие названия этих параметров: угол естественного откоса – динамический угол откоса, угол трения движения, угол насыпания; угол обрушения – статический угол откоса, угол трения покоя.

Существуют различные подходы к экспериментальному определению углов естественного откоса и обрушения [1–4].

На практике используются различные технические устройства, позволяющие одновременно определять углы естественного откоса и обрушения.

Для исследования влияния влажности сыпучего материала на углы естественного откоса и обрушения была изготовлена экспериментальная установка, схема которой показана на рисунке 1.

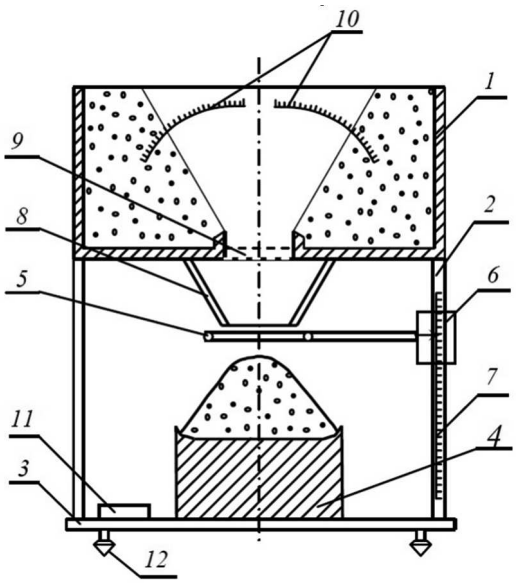


Рисунок 1 – Устройство для определения углов обрушения и естественного откоса:
1 – короб; 2 – стойки; 3 – основание; 4 – диск; 5 – подвижное кольцо; 6 – указатель; 7 – шкала; 8 – воронка; 9 – задвижка; 10 – угловые шкалы; 11 – уровень; 12 – регулировочные винты

Исследуемый материал засыпают в короб 1, который на стойках 2 установлен на основании 3. Под коробом установлен диск 4. В исходном положении отверстие в дне короба закрыто задвижкой 9. После того, как пластину выдвигают, часть материала высыпается из короба, и образуются две поверхности обрушения. Численные значения углов обрушения определяют по угловым шкалам 10 или при помощи транспортира. После высыпания из короба поток материала формируется воронкой 8 и попадает на диск 4.

На диске образуется конус из материала, а излишки материала ссыпаются на основание 3. С помощью подвижного кольца 5 и указателя 6 по шкале 7 определяют высоту усеченного конуса и далее рассчитывают угол естественного откоса:

$$\alpha_Д = \mathrm{arctg}\left(\frac{2H}{D_Д - D_K}\right), \quad (1)$$

где H – высота усеченного конуса материала, м; $D_Д$ – диаметр диска 4, м; D_K – диаметр кольца 5, м.

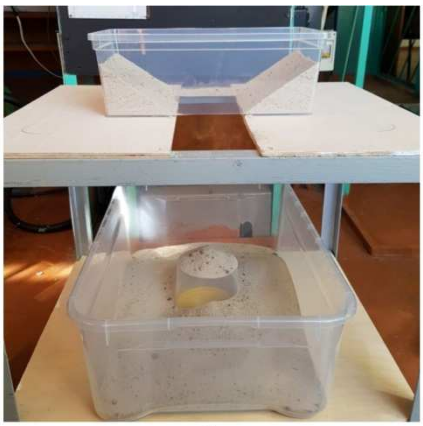
Учитывая, что диаметры кольца 5 и диска 3 постоянны, шкалу 7 можно градуировать в градусах, чтобы исключить необходимость вычисления угла естественного откоса [1].

Методика проведения эксперимента.

1. Отобрать массу сыпучего материала, предназначенную для определения естественного угла обрушения и откоса весом M = 6 кг.
2. Отобрать пробу и при помощи датчика влажности Keyestudio определить начальную влажность сыпучего материала, которая должна равняться 0 %.
3. Поместить исследуемый сыпучий материал в короб 1.
4. Открыть задвижку 9, в результате чего материал частично ссыпается на диск 4. При помощи транспортира и подвижного кольца определить угол естественного обрушения и угол естественного откоса.
5. Выполнить пункты 1–4 не менее трех раз. Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2°.
6. Увеличить значение влажности исследуемого материала в заданной пропорции и выполнить пункты 3 и 4 не менее 3-х раз.

В качестве исследуемого материала использовался песок. Экспериментальные исследования проводились при разной влажности материала для 3 параллельных опытов. На рисунке 2 показан общий вид экспериментальной установки по определению угла естественного откоса в покое и угла естественного обрушения для сухого (а) и влажного (б) песка.

Результаты исследований представлены в таблице 1.



а

б

Рисунок 2 – Общий вид экспериментальной установки по определению угла естественного откоса в покое и угла естественного обрушения: а – сухой песок, б – увлажненный песок

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований

№	Влажность ω, %	Угол естественного откоса $\alpha_д$, град.			Угол обрушения $\alpha_{обр}$, град.		
		Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
1	0	24	24	23	22,5	23	22
2	0,25	32	32	32	62	61	62
3	0,42	35	37	35	69	69	70,5
4	0,58	35	36	37	71,5	71,5	72
5	0,75	37	37	36	80,5	80,5	0,81
6	0,92	37	37	39	83,5	82	82
7	1,08	36	38	37	87	85,5	86
8	1,25	37,2	37,2	37,2	88	88	87
9	1,42	35,6	36,4	37,9	90	90	90
10	1,58	37,2	37,2	35,6	90	90	90
11	2	37,2	38,7	34,8	90	90	90
12	2,33	37,2	37,2	37,9	90	90	90
13	2,67	37,2	37,2	37,2	90	90	90
14	3	35,6	37,2	37,2	90	90	90
15	3,33	37,2	36,4	37,2	90	90	90
16	4,17	38,7	37,2	37,2	90	90	90
17	5	39,4	37,9	38,7	90	90	90

Как видно из рисунков 3 и 4, угол естественного откоса в покое и угол естественного обрушения увеличиваются с увеличением содержания влаги в объеме материала. Данное явления связанно с тем, что сухие песчинки слабо связанны между собой, а влажные в результате увеличения сил сцепления наоборот легко слипаются. Силы сцепления увеличиваются из-за того, что вода обволакивает каждую частичку песка тончайшим слоем, в результате действия сил поверхностного натяжения. Частицы притягиваются друг к другу и довольно прочно «склеиваются». Но это происходит только тогда, когда вода покрывает частицы тонкой пленкой и большая часть пространства между ними остается заполненной воздухом.

Коэффициент трения сыпучего материала напрямую связан с углом естественного откоса [5].

$$f = tg(\alpha_Д), \quad (2)$$

где f – коэффициент трения сыпучего материала.

Поскольку в нашей работе определялся угол естественного откоса материала находящегося в покое, то можно определить коэффициент трения материала в покое.

Рекомендуется соотношение между коэффициентом трения в покое и коэффициентом трения в движении принимать в интервале:

$$f_{дв} = (0{,}7 \div 0{,}9) \cdot f_п, \quad (3)$$

где $f_{дв}$ – коэффициент трения сыпучего материала в движении; $f_п$ – коэффициент трения сыпучего материала в покое.

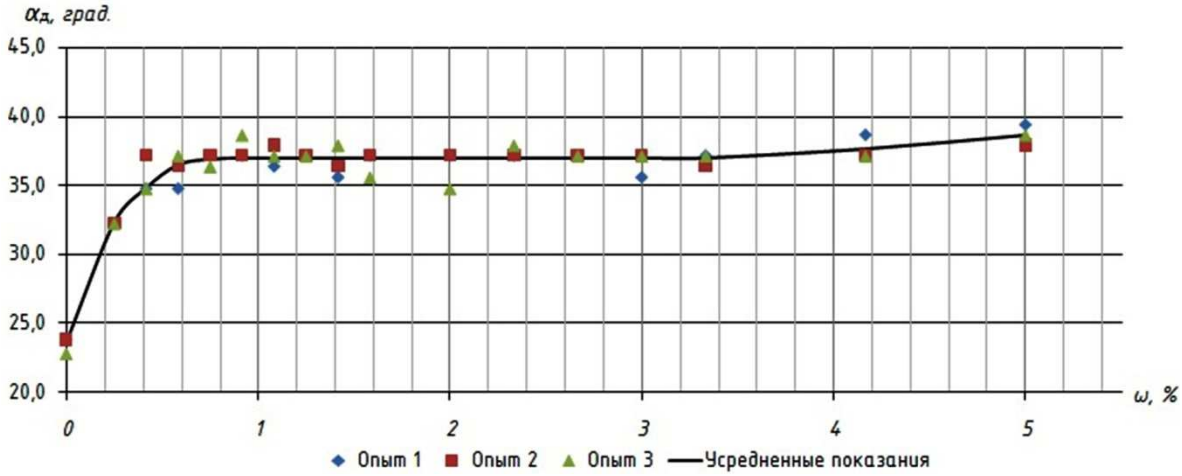


Рисунок 3 – Зависимость угла естественного откоса в покое от влажности

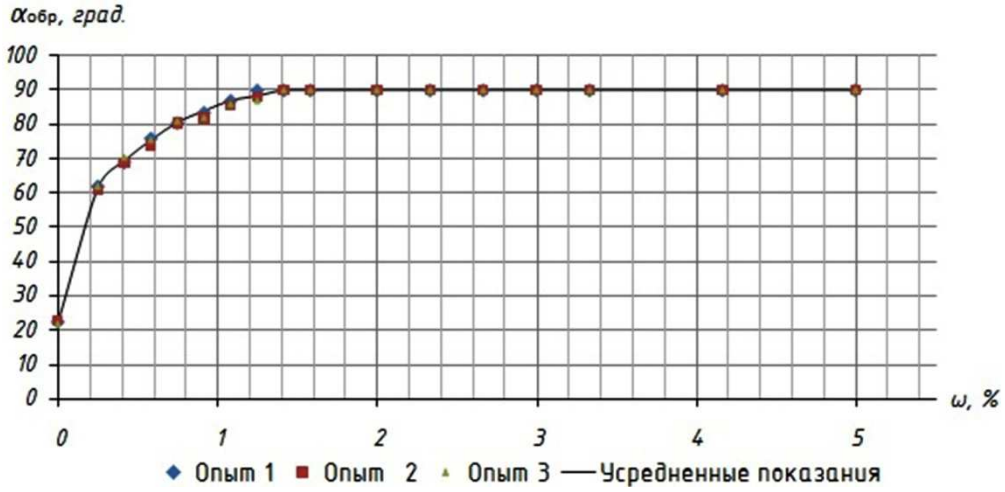


Рисунок 4 – Зависимость угла естественного обрушения от влажности

По формуле 3 определяем коэффициент трения сыпучего материала в движении.

По формуле 2 определяем угол естественного откоса сыпучего материала в движении (табл. 2).

Таблица 2 – Максимальный угол наклона транспортера для перемещения исследуемого материала в зависимости от влажности

ω, %	0	0,25	0,42	0,58	0,75	0,92	1,08	1,25	1,42	1,58	2	2,33	2,67	3	3,33	4,17	5
$f_{дв}$	0,35	0,5	0,56	0,59	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,62	0,64
β	18	26	28	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	31	32

Например, при проектировании наклонных транспортеров необходимо соблюдать условие 4.

$$tg\beta < f_{дв}, \quad (4)$$

где β – максимальный угол наклона транспортера.

Результаты расчетов коэффициента трения и угла естественного откоса в покое и в движении в зависимости от влажности материала представлены на рисунке 5.

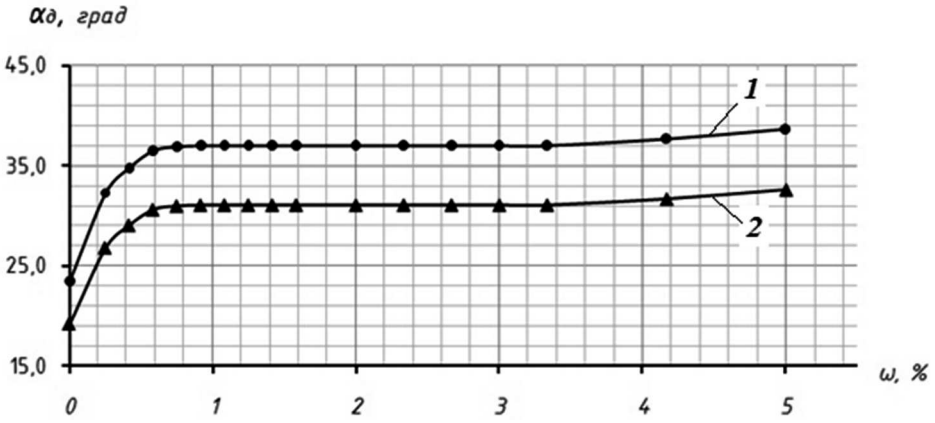


Рисунок 5 – Зависимость угла естественного откоса в покое и в движении от влажности:
1 – в покое; 2 – в движении

Максимальный угол наклона транспортера для перемещения исследуемого материала в зависимости от влажности приведен в таблице 2.

Анализ экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о необходимости учета влияния влажности на основные характеристики сыпучих материалов.

Наибольший рост угла естественного откоса наблюдается в интервале изменения влажности $0 \div 1{,}08$ %, при дальнейшем увеличении влажности угол асимптотически приближается к значению 37° и остается практически неизменным. При изменении влажности от 3,33 % до 5 % незначительно увеличивается.

Значительный рост угла естественного обрушения с 22,5° до 90° наблюдается в интервале изменения влажности $0 \div 1{,}42$ %, далее его значение остается практически постоянным.

Литература:

1. Шубин И.Н. Сыпучие материалы и их свойства : Учеб. пособие / И.Н. Шубин, М.М. Свиридов, В.П. Таров. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 76 с.
2. Весовое дозирование зернистых материалов / В.Ф. Першин [и др.]. – М. : Машиностроение, 2009. – 164 с.
3. Бачериков И.В. Определение угла естественного откоса сыпучих материалов / И.В. Бачериков, Б.М. Локштанов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2016. – № 214. – С. 167–177.
4. Шершукова А.И. Анализ способов и устройств для определения физико-механических характеристик зернистых материалов / под ред. проф. Першина В.Ф. – ТГТУ, 2013. – С. 37–40.
5. Портаков А.Б. Способ определения коэффициента трения сыпучих материалов // Научный альманах. – 2017. – № 3-3(29). – С. 188–191.

References:

1. Shubin I.N. Loose Materials and their properties: Ucheb. Benefit / I.N. Shubin, M.M. Sviridov, V.P. Tarov. – Tambov : Izd-wo Tamb. State. Tech. Un-ty, 2005. – 76 p.
2. Weight dosing of grainy materials / V.F. Pershin [et al.]. – M. : Mechanical engineering, 2009. – 164 p.
3. Bacherikov I.V. Determining the angle of natural eskin of bulk materials / I.V. Bacherikov, B.M. Lokshtanov // Izvestia of the St. Petersburg Forestry Academy. – 2016. – № 214. – P. 167–177.
4. Shershukova A.I. Analysis of ways and devices to determine the physical and mechanical characteristics of grainy materials / ed. Prof. Pershina V.F. – TGTU, 2013. – P. 37–40.
5. Portakov A.B. Way to determine the friction factor of bulk materials // Scientific almanac. – 2017. – № 3-3 (29). – P. 188–191.

УДК 66.001.001.57:66.022:621.926/929

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА

●●●●●

RESEARCH OF PROCESS OF SEPARATION OF ISOBUTYLENE FROM THE PYROLYSIS GAS

Гулиева Севиндж Низами кызы
доктор технических наук по философии, старший лаборант,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
raoztun@mail.ru

Аннотация. Во фракции C_4 пиролиза содержится от 20 до 40 % изобутилена и столько же бутиленов нормального строения. Экспериментальных данных по исследованию кинетики поглощения изобутилена серной кислотой под давлением, обеспечивающим жидкофазный процесс, сравнительно немного, которые проводили опыты в автоклавах с интенсивным перемешиванием, полагая, что реакция происходит на границе раздела фаз, и скорость ее контролируется массопередачей.

Ключевые слова: пиролизный газ, изобутан, C_4–углеводородная фракция, изобутилен сернокислотная экстракция, дегидрохлорирование третичного бутилхлорида.

Guliyeva Sevinj Nizami qizi
Doctor of Technical Sciences in Philosophy,
Senior Laboratory Assistant,
Azerbaijan State Oil and Industry University
raoztun@mail.ru

Annotation. The C_4 fraction of pyrolysis contains from 20 to 40 % isobutylene and the same amount of butylenes of normal structure. Experimental data on the study of the kinetics of absorption of isobutylene by sulfuric acid under pressure, providing a liquid-phase process, relatively few, who conducted experiments in autoclaves with intensive mixing, believing that the reaction occurs at the interface of phases, and its speed is controlled by mass transfer.

Keywords: pyrolysis gas, isobutane, C_4–hydrocarbon fraction, isobutylene sulfuric acid extraction, dehydrochlorination of tertiary butyl chloride.

Наиболее распространенными являются методы извлечения изобутилена из смесей углеводородов C_4 экстракцией растворами серной кислоты [1], причем из патентов, полученных по способам производства изобутилена, более 40 % общего массива приходится на эти методы [2].

Размещение и показатели крупных промышленных производств изобутилена приведены в таблице 1.

По методу фирмы Esso Research абсорбцию изобутилена проводят при температуре 40 °С и давлении 0,1 МПа. Взаимодействие изобутилена с кислотой осуществляется в нескольких последовательно соединенных реакторах. Это дает возможность увеличить степень извлечения изобутилена до 85–90 %, при чистоте 96–99 %.

Основным недостатком процесса является необходимость концентрирования разбавленной серной кислоты или ее утилизации [2].

В основу процесса, разработанного французской фирмой совместно с фирмой Badger, положено извлечение изобутилена 50 % серной кислотой при температуре 50 ºС и избыточном давлении 0,8–1,3 МПа. Кислотную фазу, обогащенную изобутиленом, быстро нагревают при высокой температуре и низком давлении, отгоняют изобутилен, а раствор кислоты направляют в экстрактор. Достоинством процесса считается возможность циркуляции кислоты в зону экстракции без организации промежуточной стадии упарки [4].

Недостатки: малая скорость реакции, что вероятно, приводит к значительному увеличению объема реакционного пространства, высокая коррозионная способность среды.

Таблица 1 – Размещение и показатели промышленных производств изобутилена сернокислотной экстракцией из C_4–углеводородных фракций

Фирма лицензер	Страны размещения	Мощность установки тыс. т / год	Показатели производства		
			Степень извлеч. %	Конц-я изобут. % мас.	Образование олигомеров % мас.
CFR	Шотландия	33,0			
Badger	Бельгия	60,0	87–90	99,3–99,6	4,0
	Италия	45,0			
ESSO	Япония	30,0			
Research	США	нет данных	85	96	до 10
BASF	{ФРГ	6,3	90–95	99,93	1

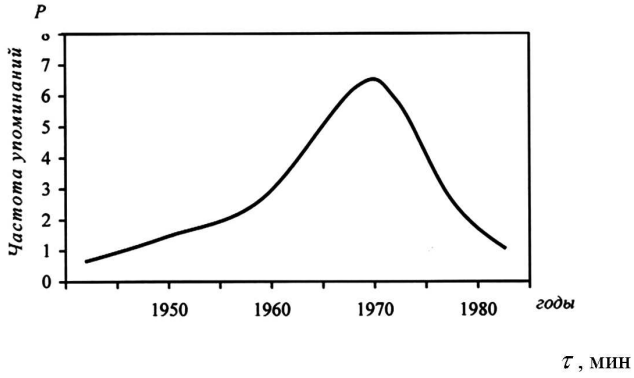


Рисунок 1 – Распределение информации о сернокислотном способе получения изобутилена по годам

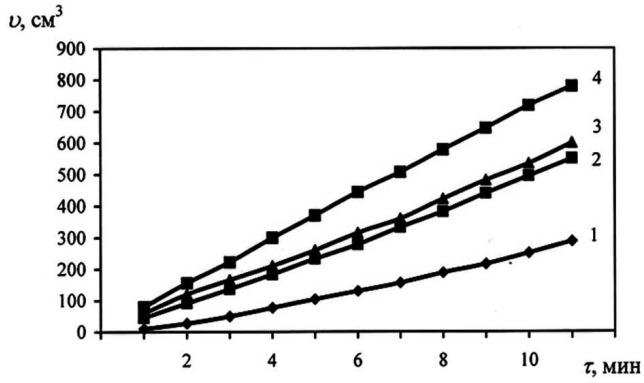


Рисунок 2 – Зависимость объемов поглощенного изобутилена от времени контакта при различных концентрациях серной кислоты: 1 – 35 %; 2 – 45 %; 3 – 55 %; 4 – 65 %

Основной проблемой, возникающей при извлечении изобутилена 55–60 % серной кислотой, является существенное разбавление серной кислоты (до 40–45 %) в узле разложения изобутилсерного экстракта, осуществляемого при использовании в качестве теплоносителя «острого» водяного пара. Для повторного использования серной кислоты в процессе экстракции необходима организация сложного в конструкционном оформлении и дорогостоящего узла упарки серной кислоты.

Изобутилен чистотой 99,9 % получается обработкой фракции водным раствором хлорида металла и соляной кислоты при умеренной температуре и последующим дегидрохлорированием третичного бутилхлорида на том же катализаторе. Несмотря на высокую коррозионную агрессивность рабочих сред, способ вследствие высокой чистоты изобутилена и низкой его стоимости конкурентоспособен по сравнению с другими.

Таким образом, анализируя опубликованные материалы по методам извлечения изобутилена, можно заключить:

1. Несмотря на освоение новых бескислотных методов извлечения изобутилена, промышленные установки сернокислотной экстракции изобутилена не только продолжают находиться в эксплуатации, но и намечается ввод новых мощностей (Италия, Япония);
2. Интенсификация сернокислотного метода извлечения изобутилена в большинстве зарубежных производств осуществляется либо увеличением числа ступеней экстракции изобутилена серной кислотой, либо использованием более разбавленной кислоты с последующим превращением образовавшегося триметилкарбинола в изобутилен;
3. Улучшение технико-экономических показателей производства изобутилена сернокислотным методом возможно за счет коренного усовершенствования узлов поглощения изобутилена и разложения изобутилсерного экстракта.

Литература:

1. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И. Научное основы и практические задачи химической кибернетики. – Баку : изд-во АГНА, 2015. – С. 387.
2. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Моделирование процессов системы разделения компонентов фракций пиролиза нефтяных углеводородов // Вестник Азерб. Инженерной Академии. – 2013. – Т. 5. – № 4. – С. 73–84.
3. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Получение глубокочистых изобутана и изобутилена из изобуган-изобутиленовой фракции пирогаза / ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 9. – С. 15–19.

References:

1. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I. Scientific bases and practical tasks of chemical cybernetics. – Baku : AGNA Publishing House, 2015. – P. 387.
2. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I., Guliyeva C.H. Modeling of Processes of Separation System of Pyrolysis Fraction Components of Oil Hydrocarbons // Vestnik Azerb. Engineering Academy. – 2013. – V. 5. – № 4. – P. 73–84.
3. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I., Gulieva S.N. Production of deep-clean isobutane and isobutylene from isobutylene fraction of pyrogas // Petroleum processing and petrochemistry. – 2015. – № 9. – P. 15–19.

УДК 547.258.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Р-МО-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА-ОКСИД ТИТАНА

●●●●●

CATALYTIC PROPERTIES OF THE SYSTEM P-MO-HETEROPOLIC ACID-TITANIUM OXIDE

Гусейнова Эльвира Анверовна
доктор философии по химии, доцент,
доцент кафедры «Нефтехмическая технология и промышленная экология»,
Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Аджамов Кейкавус Юсифович
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Нефтехмическая технология и промышленная экология»,
Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
elvira_huseynova@mail.ru

Юсубова Сабина Эльдаровна
аспирантка,
младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Защитные масла и пластические покрытия»,
Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия»,
Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
yusubovasabina.83@gmail.com

Аннотация. Проведен систематический анализ каталитической активности системы Р-Мо-гетерополикислота-оксид титана. Установлено, что оптимальным содержанием Р-Мо-гетерополикислоты, которое приводит к повышению каталитической активности диоксида титана, является 7–10 % мас.: выход эфира выше, достигает максимальных значений за более короткий промежуток времени, а образцы характеризуются большей стабильностью. Сделан вывод о том, что активность Р-Мо-гетерополикислота -содержащих образцов связан с появлением нового типа активных центров, которые проявляют повышенные электронно-донорные (атомы кислорода ГПК). На основании полученных ранее результатов, выдвинуто предположение, что падение каталитической активности у образцов с содержанием Р-Мо-гетерополикислоты выше 10 % мас. определяется соотношением гидрата мета-титановой кислоты и метафосфорной кислоты, когда количественное увеличение последней влечет за собой ведет к уменьшению поверхностных активных центров, либо их перестройке.

Ключевые слова: изопропиловый спирт, диоксид титана, Р-Мо-гетерополикислота, текстурные свойства, катализ.

Guseynova Elvira Anverovna
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of «Petrochemical Technology and Industrial Ecology»,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
elvira_huseynova@mail.ru

Adjamov Keikavus Yusifovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of «Petroleum Technology and Industrial Ecology»,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
elvira_huseynova@mail.ru

Yusubova Sabina Eldarovna
Graduate Student,
Junior Researcher at the Research Laboratory «Protective Oils and Plastic Coatings»,
Research Institute «Geotechnological problems of oil, gas and chemistry»,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
yusubovasabina.83@gmail.com

Annotation. A systematic analysis of the catalytic activity of the P-Mo-heteropoly acid - titanium oxide system was carried out. A complex of modern physicochemical methods (X-ray phase analysis, low temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, elemental analysis) studied the phase and texture properties of the heteropoly acid system – titanium dioxide. It was found that the optimal content of HPA, which leads to an increase in the catalytic activity of titanium dioxide, is 7–10 % wt.: the ether yield is higher, reaches maximum values in a shorter period of time, and the samples are characterized by greater stability. It has been suggested that the activity of HPA-containing samples is associated with the emergence of a new type of active centers that exhibit increased electron-donor (oxygen atoms of HPA). The decrease in catalytic activity in samples with a HPA content of more than 10 % wt. is determined by the ratio of meta-titanic acid hydrate and metaphosphoric acid, when a quantitative increase in the latter leads to a decrease in surface active centers, or their rearrangement.

Keywords: isopropyl alcohol, titanium dioxide, P-Mo-heteropolyacid, texture properties, catalysis.

В катализе чаще всего применяются гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина $H_nXM_{12}O_{40}$ (X – P^{5+} и Si^{4+}, M – W^{6+} и Mo^{6+}). Большой интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными физико-химическими и каталитическими свойствами. Кислотные свойства этих ГПК были исследованы достаточно глубоко и детально, что послужило основой создания нескольких промышленных процессов с их участием [1–3].

Известны три пути использования ГПК в качестве катализаторов: использование растворов кислот, использование массивных кислот и использование ГПК, нанесенных на различные носители. Среди последних используются многие пористые материалы (силикагель, активированный уголь, оксид алюминия и пр.) [4–6].

В опубликованных ранее работах [7, 8] были обсуждены результаты каталитических превращений изопропилового спирта на системе P-Mo-гетерополикислота – η-оксид алюминия. Установлено, что модифицирование ГПК приводит к увеличению активности η-оксида алюминия и селективности по кислородсодержащим продуктам. На основе сравнительного анализа продуктов реакции было установлено, что активные центры немодифицированного η-оксида алюминия представляют собой исключительно центры Льюиса – сильные кислотные центры Льюиса и сильные осно́вные центры Льюиса, тогда как после модифицирования P-Mo-гетерополикислотой они представлены преимущественно осно́вными – основаниями Бренстеда. Полученные системы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии. Совокупность полученных результатов позволила установить, что в ходе взаимодействия Кеггинвской структуры с осно́вным оксидом происходит ее разрушение и образование гетерополианиона, который, обладая отрицательным зарядом, взаимодействует с имеющимися на поверхности элетронно-акцепторными Льюисовскими кислотными центрами, образуя поверхностный комплекс типа поверхность – лиганд, который обладая нескомпенсированным отрицательным зарядом, далее и начинает выступать в роли нового основания Бренстеда.

Настоящее исследование является продолжением этого направления, и посвящено изучению особенностей влияния модифицирования диоксида титана фосформолибденовой ГПК на проявляемые им каталитические свойства в процессе превращения изопропилового спирта. Особый интерес настоящего исследования вызван противоположным характером оксидов (оксид алюминия – осно́вный, оксид титана – кислотный), что в идентичных условиях ведения выбранной модельной реакции создает возможность проведения сравнительного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор заданного состава готовили пропиткой диоксида титана раствором P-Mo-гетерополикислоты в водном растворе аммиака (из расчета ГПК на носитель) на предварительно прокаленный в течение 3 ч до 200 °С, носитель. В ходе процесса были использованы:

– промышленный диоксид титана TiO_2 (Evonik Resource Efficiency GmbH);
– водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79, массовая доля аммиака, %, не менее 10 %, концентрация 90–100 г NH_3/л);
– P-Mo-гетерополикислота (ГПК) $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot H_2O$;
– спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84).

Каталитические свойства исходного и модифицированного TiO_2 изучали на проточной установке в температурном интервале 150–250° при объемной скорости подачи сырья 75 $ч^{-1}$.

Анализ сырья и жидких продуктов реакции проводили хроматографическим методом на приборе «CHROM 5» с пламенно-ионизационным детектором с использованием колонки, заполненной сорбентом – ЦЕЛИТ С-22, с 17 %-ным полиэтиленгликолем, нанесенным на сорбент. Газовые продукты реакции анализировали на хроматографе «CHROM 5» с детектором по теплопроводности. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и н-масляной кислоты, нанесенный на инзенский кирпич ИНЗ-600. Количественная интерпретация хроматографических пиков, входящих в состав полученного катализата, была определена методом абсолютной калибровки и внутренней нормализации.

Удельную поверхность и объем пор измеряли по адсорбции–десорбции азота на универсальном анализаторе ASAP 2400 (“Micromeritics”, США). При расчете площадь поверхности молекулы азота принимали равной 0,162 $нм^2$, плотность азота в нормальном жидком состоянии – 0,808 $г/см^3$. Точность измерений составляла ± 3 %. Изотермы адсорбции были получены при температуре –196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты объема пор и их распределения по диаметрам проводили на основании десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета-Джойнера-Хайленда (точность измерений ± 13 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитическая активность и селективность образования продуктов превращения изопропилового спирта, представлены на рисунке. Необходимо отметить, что представленные результаты воспроизводились при неоднократном приготовлении образцов каждого состава. Во всем изученном диапазоне темпе-

ратур конверсия изопропилового спирта возрастала тем сильнее, чем выше содержание ГПК. Минимальное значение конверсии отмечено для образца, содержащего 5 % мас. ГПК: она составляет 16,7 % при 150 °С и возрастает до 43,8 % при 250 °С (последнее значение практически идентично не модифицированному диоксиду титана). В низкотемпературной области наибольшая конверсия характерна для 13 % мас. образца, которая достигает 54 %, что значительно превышает прочие, однако с повышением температуры до 250 °С конверсия 7, 10 и 13 % ГПК-содержащих катализаторов становится практически одинаковой (от 71 до 76 %).

Основными продуктами превращения изопропилового спирта в условиях реакции являлись диизопропиловый эфир, пропилен и вода. Кроме того, в присутствии 5 %ГПК-содержащего образца при температурах 200 и 250 °С было отмечено образование незначительного количества ацетона. Наибольшая селективность по эфиру была отмечена для 7 % и 10 % ГПК образцов.

В таблице представлены данные селективности и выхода эфира в зависимости от состава катализатора, полученные в течение 12 часов ведения процесса (здесь необходимо сделать уточнение: процесс не проводился непрерывно, а в течение 3-х интервалов, когда через каждые 4 часа «работы» следовал «отдых» катализатора, после которого процесс вновь возобновлялся). Как видно из представленных в таблице результатов, процесс превращения изопропилового спирта в присутствии диоксида титана, модифицированного фосформолибденовой ГПК, отличался характерными особенностями: если у исходного диоксида титана наиболее высокий выход эфира каждый раз был отмечен спустя три часа работы катализатора, после чего наблюдалось его резкое падение, то у модифицированных образцов тенденция другая: выход эфира у ГПК-содержащих образцов выше (за исключением 5 % ГПК), кроме того, на эти показатели катализатор выходил спустя уже 1 час работы, и они сохранялись стабильными до конца текущего интервала. Здесь перед нами не стоит задача найти объяснение этому факту, мы лишь зафиксировали тенденцию. В целом, катализатор 7 % ГПК+TiO_2 проявляет наибóльшую активность: выход диизопропилового эфира со 2-го по 4-ый час каждого интервала работы составляет 20,5–22 % при селективности образования эфира 49,2–77,1 %.

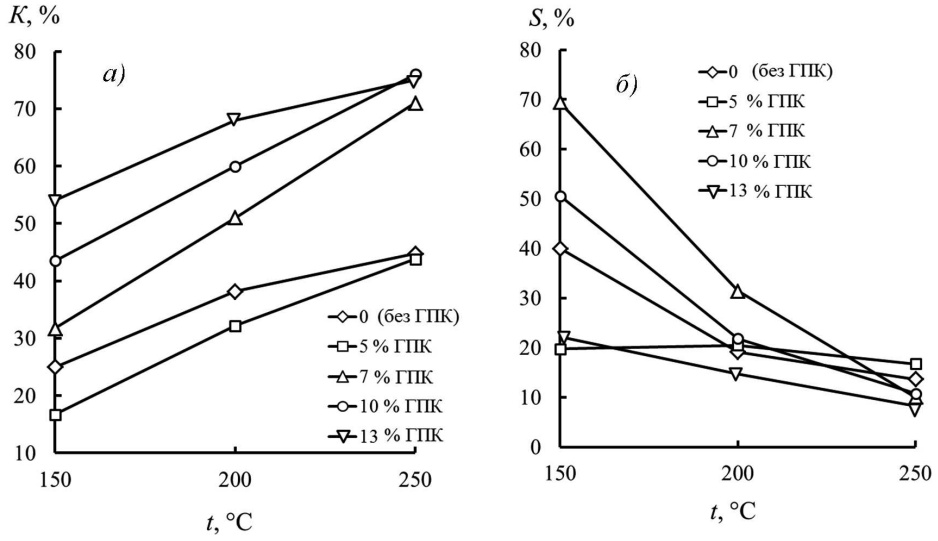


Рисунок – Влияние состава катализатора на конверсию (а) изопропилового спирта и селективность (б) образования диизопропилового эфира

В работе [9] нами обсуждались особенности фазового состава окисда титана в зависимости от содержания Р-Mo-гетерополикислоты, в частности, – распределения фосфора, а если быть точнее, – резкое увеличение содержания метафосфорной кислоты ($H_3P_3O_{10} \cdot 2H_2O$). Возможно, что падение каталитической активности у образцов с содержанием Р-Mo-гетерополикислоты выше 10 % мас. определяется соотношением гидрата метатитановой кислоты и метафосфорной кислоты, когда количественное увеличение последней влечет за собой уменьшение поверхностных активных центров, либо их перестройку.

Таким образом, установлено, что удельная поверхность и дисперсность не являются ключевыми факторами, ответственными за высокую каталитическую активность (четкая корреляция на этот счет отсутствует). Полученные результаты также позволяют сделать вывод о том, что каталитическая активность образцов диоксида титана до и после введения ГПК имеет различную природу (вход эфира в присутствии ГПК-содержащих образцов выше, достигает максимальных значений за более короткий промежуток времени и характеризуется большей стабильностью).

Таблица – Влияние длительности на показатели процесса

Длительность, час	Состав катализатора									
	TiO_2		5 %ГПК+TiO_2		7 %ГПК+TiO_2		10 %ГПК+TiO_2		13 %ГПК+TiO_2	
	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %	S, %	α, %
1	46,7	4	9,6	1,6	28,8	6,7	18,3	6,5	30	12
2	30,9	6,7	15,2	3,3	66,2	21	50,6	22	28,9	13
3	40,1	10	16,4	3,4	69,4	22	40,5	21,9	23,9	12,9
4	60,2	8	16,5	3,3	77,1	21,6	37,1	22,1	41,0	13
5	40,2	8	8,5	1,7	52,2	16,7	32,3	16,4	39,5	15
6	37,6	8	12,3	2,7	56,7	21	35,4	18	30	18
7	26	9,2	12,9	2,7	55	20,9	41,4	18,2	30,5	18,3
8	22,9	6	10,5	2,1	55	20,2	45,2	18,1	41,6	18
9	11,6	3	5,2	1,3	42,9	16,3	29,5	15	33,7	14
10	16,6	4,8	7,4	2	50,1	20,9	27,1	16	23,8	15
11	18,6	5,2	7,2	1,2	49,2	20,8	30,0	16,1	23,9	15,1
12	13,9	1,6	6,4	1	56,7	20,8	32	16	44,1	15

Примечание: температура процесса 150 °С. Обозначения: S – селективность, α – выход диизопропилового эфира.

Литература:

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – М. : Госхимиздат, 1962. – 424 с.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russ chem rev. – 1982. – № 51 (11). – P. 1075–1088. DOI: https://doi.org/10.1070/RC1982v051n11ABEH002941.
3. Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, Josep M. Poblet Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 7537–7571.
4. Патент РФ № 2147255, опубл. 27.01.2000, Б.И. № 10, 6 с.
5. Хамед Батени, Чед Эйбл Разработка гетерогенных катализаторов для процесса дегидратации метанола в диметиловый эфир: обзор // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 6–30. DOI: https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30.
6. Гидроочистка нефтяного сырья на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}(S)/Al_2O_3$ катализаторах / Н.Н. Томина [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 3. – С. 36–42. – URL : https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-36-42
7. Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю., Юсубова С.Э. Каталитические превращения изопропилового спирта на системе гетерополикислота-η-оксид алюминия // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 2. – С. 220–229.
8. Hüseynova E.Ə., Adzhamov K.Yu., Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropanol on aluminum η-oxide modified by heteropolic acid // Azerbaijan Chemical Journal. – 2019. – № 3. – С. 32–41.
9. ИК-спектроскопическое исследование сульфат-анионсодержащего оксида титана / Э.А. Гусейнова [и др.] // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. – 2019. – № 3. – С. 71–79.

References:

1. Nikitina E.A. Heteropoly. – M. : Goskhimizdat, 1962. – 424 p.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russ chem rev. – 1982. – № 51 (11). – P. 1075–1088. DOI: https://doi.org/10.1070/RC1982v051n11ABEH002941.
3. Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, Josep M. Poblet Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 7537–7571.
4. Patent of RF № 2147255, op. 27.01.2000, B.I. № 10, 6 p.
5. Hamed Bateni, Chad Able Development of heterogeneous catalysts for the process of methanol dehydration into dimethyl ether: review // Catalysis in industry. – 2018. – V. 18. – № 4. – P. 6–30. DOI: https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30.
6. Hydrotreating of the oil stock on Ni6PMonW(12-n)(S)/Al2O3 catalysts / N.N. Tomin [et al.] // Industrial catalysis. – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 36–42. – URL : https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-36-42
7. Huseynova E.A., Adzhamov K.Yu., Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropyl alcohol on a system of heteropoly acid-η-aluminum oxide // Journal of physical chemistry. – 2020. – V. 94. — № 2. – P. 220–229.
8. Hüseynova E.Ə., Adzhamov K.Yu, Yusubova S.E. Catalytic transformations of isopropanol on aluminum η-oxide modified by heteropolic acid // Azerbaijan Chemical Journal. – 2019. – № 3. – P. 32–41.
9. IR-spectroscopic study of the sulfate-anion containing titanium oxide / E.A. Huseynova [et al.] // Bulletin of the Azerbaijan Engineering Academy. – 2019. – № 3. – P. 71–79.

УДК:547.49/543.632.542/691.175

УРЕТАН-ЭПОКСИДНЫЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

●●●●●

URETHAN-EPOXY THERMORACTIVE POLYMER SYSTEMS AS ANTI-FRICTION MATERIAL

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор,
академик академии наук Республики Узбекистан,
директор ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Киёмов Шарифжон Нозимович
доктор философических наук,
старший научный исследователь,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии
qiyomovsh@mail.ru

Jalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Kiyomov Sharifjon Nozimovich
Doctor of Philosophy (technical)
Senior Researcher
qiyomovsh@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена термореактивным полимерным материалам на основе новых уретан-эпоксидных полиблендовых многокомпонентных систем. Изучена трибо-техническая характеристика образцов эпоксиуретановых полимеров. Определены коэффициенты трения при разных постоянных нагрузках.

Ключевые слова: эпоксиуретановый полимер, реактопласт, коэффициент трения, полибленд, бикомпонентная полимерная система.

Annotation. This article is devoted to thermosetting polymer materials based on new urethane-epoxy polyblend multicomponent systems. The tribotechnical characteristics of epoxyurethane polymer samples were studied. The friction coefficients at different constant loads are determined.

Keywords: epoxyurethane polymer, thermoset, friction coefficient, polyblend, bicomponent polymer system.

Термореактивные полимеры получают из низкомолекулярных смол, которые полимеризуются путем конденсации или добавления, с использованием сшивающих агентов. Полученный полимер сильно сшит благодаря образованию трехмерной сети. По этой причине необходимо знать ходы и условия реакции отверждения, чтобы получить новый полимер с физико-механическими свойствами в каждом случае [1]. В некоторых литературных источниках объясняется необходимость контролирования стехиометрию реакционноспособной смеси и природу катализатора и инициатора, используемого в процессе получения бикомпонентных систем. Это важно для того, чтобы оптимизировать свойства полимерных композиционных материалов в период их службы. Изучение оптимальных стехиометрических соотношений гарантирует хорошее качество конечного продукта с точки зрения его физико-химических и механических свойств [2, 3].

В последние десятилетия рост промышленной деятельности создал постоянный спрос на новые материалы для удовлетворения их потребностей. В этом смысле традиционные материалы, металлы, дерево, стекло и так другие, они все чаще заменяются керамическими и полимерными материалами. Пластические массы – это легкие, гибкие, долговечные, коммерчески дешевые и технологически очень универсальные материалы, которые во многих случаях могут заменить более традиционные материалы и даже могут значительно улучшить их свойства. Преимущества, которые становятся все более очевидными при применении новых пластмассовых материалов во всех типах промышленности, либо из-за их специфических характеристик поведения, либо из-за производительности их обработки или методов обработки, обязывают инженеров, связанных с проектированием. Расчет и изготовление изделий и изделий из этих материалов позволяет глубоко обновлять свои научные и технические знания в этой области [4].

Органические полимеры с сильно сшитой структурой, которые поэтому не размягчаются и не плавятся из-за температуры или не растворяются в каком-либо химическом веществе, называются термореактивными. Его механическое поведение заметно отличается от термопластов из-за его большей устойчивости к вязкой ползучести при высоких температурах и большей размерной стабильности. Они более компактны, тверды, устойчивы к истиранию и непроницаемы для газов и паров,

поэтому они очень удобны при применении для защиты всех типов поверхностей. Напротив, гибкость и ударопрочность находятся в невыгодном положении по сравнению с большинством термопластов [5]. Однако возможность комбинировать реактопластичные олигомеры с другими олигомерами и фибриллярными материалами всех видов, как органическими, так и неорганическими, расширила их использование в конструкции, поддерживающей стойкость элементов с великолепными механическими и физико-химическими свойствами [6].

На базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии разработан способ получения уретансодержащего олигомера на основе местного сырья. Метод получения олигомера, содержащего уретановых групп полностью исключает применения ди или полиизоцианатов и является безвредным для окружающей среды. На основе полученного олигоуретана и эпоксидной смолы создана многокомпонентная термореактивная полимерная система.

Целью данного эксперимента является исследование триботехнических свойств эпоксидных и эпоксиуретановых полимерных материалов, а также изучение влияния олигоуретанов на коэффициенты трения получаемых эпоксиуретанов.

Для исследования триботехнических характеристик полимерных материалов пары трения металл – пластмасса считаются целесообразными. Такую пару трения можно рассматривать как набор жестких микровыступов металла, внедряющегося в ровную поверхность полимерного тела, на том основании, что модуль упругости пластических масс в сотни раз меньше, чем у металла [7]. В таблице 1 приведены величины коэффициентов трения эпоксидного полимера и эпоксиуретановых полимеров при различных постоянных нагрузках.

Таблица 1 – Коэффициенты трения эпоксидного и эпоксиуретанового полимера

Номер образцов	Название	Постоянная нагрузка, Н				
		20	30	50	70	100
		Коэффициент трения				
1	Эпоксидный полимер	0,194	0,230	0,313	0,350	0,367
	Эпоксиуретаны типа ЭУГ					
2	ЭУГ-25	0,188	0,209	0,284	0,338	0,347
3	ЭУГ-40	0,181	0,194	0,266	0,317	0,324
4	ЭУГ-50	0,176	0,188	0,239	0,301	0,311
5	ЭУГ-60	0,168	0,176	0,226	0,271	0,286
6	ЭУГ-70	0,165	0,170	0,228	0,244	0,278
7	ЭУГ-75	0,162	0,164	0,239	0,256	0,286

Обозначения: ЭУГ-25 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 25 % от обшей массы полимера; ЭУГ-40 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 40 % от обшей массы полимера; ЭУГ-50 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 50 % от обшей массы полимера; ЭУГ-60 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 60 % от обшей массы полимера. ЭУГ-70 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 70 % от обшей массы полимера; ЭУГ-75 – эпоксиуретановый полимер. Массовая доля олигоуретана составляет 75 % от обшей массы полимера;

В таблице 1 показана зависимость коэффициентов трения образцов полимерного материала, полученного на основе чистой эпоксидной смолы (образец 1) и образцов эпоксиуретановых полимерных материалов, полученных на основе синтезированного олигоуретана (образцы 2–7) от различных постоянных нагрузок. Из таблицы можно видеть, что коэффициент трения эпоксиуретанового полимера снижается с увеличением массовой доли олигоуретана. Полимерный материал на основе эпоксидной смолы, отверждённой полиэтиленполиамином, показывает самые высокие коэффициенты трения во всех подобранных величинах постоянной нагрузки. Тенденция снижения коэффициента трения образцов по порядку увеличения номеров марок ЭУГ наблюдается только при постоянных нагрузках до 50 Н, а также у образцов эпоксиуретанов марок ЭУГ-25 (образец 2), ЭУГ-40 (образец 3) и ЭУГ-50 (образец 4). При высоких постоянных нагрузках изменение кривых образцов принимает немного другое направление. Самый низкий коэффициент трения при нагрузке 70 Н наблюдается у образца ЭУГ-70 (образец 6). Эпоксиуретановый полимер марки ЭУГ-75 (образец 7) при такой же нагрузке показывает коэффициент трения примерно на 17 % больше, чем у образца ЭУГ-70 и на 7 % больше, чем у образца ЭУГ-60 (образец 5).

Таким образом из вышеуказанных триботехнических параметров образцов эпоксиуретановых полимеров типа ЭУГ можно сделать вывод, что при большом количестве олигоуретана в составе

эпоксиуретана происходит быстрый износ полимерного материала и образуется неровная, то есть абразивная поверхность в полимере. Абразивная поверхность убирает остатки износа, которые заполняли глубину поверхности металла, и происходит очередное изнашивание пластмассы. По этой причине, образец показывает высокие коэффициенты трения и подвергается износу.

Литература:

1. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2nd Ed. – CRC Press, Boca Raton, FL, 2017. – P. 269.
2. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. – New York : Springer Verlag, 2011. – P. 251.
3. Rudin A. and Choi P. The Elements of Polymer Science and Engineering, 3rd Ed. // Elsevier Publisher, Waltham, MA, 2013. – P. 584.
4. Jin J., Dong Q., Shu Z., Wang W. and He K. Procedia Eng. – 2014. – Vol. 71. – P. 304–309.
5. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / 4-е изд., испр. и доп.; под общей редакцией А.А. Берлина. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. – 592 с.
6. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2011. – 344 с.
7. Lavrov N.A., Kiyomov Sh.N., Krizhanovskii V.K. Tribotechnical properties of composite materials based on epoxy polimers // Polimer Science, Seried D. – 2019. – Vol. 12. – № 2. – P. 182–185.

References:

1. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2nd Ed. – CRC Press, Boca Raton, FL, 2017. – P. 269.
2. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. – New York : Springer Verlag, 2011. – P. 251.
3. Rudin A. and Choi P. The Elements of Polymer Science and Engineering, 3rd Ed. // Elsevier Publisher, Waltham, MA, 2013. – P. 584.
4. Jin J., Dong Q., Shu Z., Wang W. and He K. Procedia Eng. – 2014. – Vol. 71. – P. 304–309.
5. Polymeric composite materials: structure, properties, technology: tutorial / 4th ed.; under general editorship of A.A. Berlin. – St. Petersburg : CPE «Profession», 2014. – 592 p.
6. Plastics with special properties. Collection of scientific papers / Under the general editorship of N.A. Lavrov. – St.-Petersburg : CPE «Profession», 2011. – 344 p.
7. Lavrov N.A., Kiyomov Sh.N., Krizhanovskii V.K. Tribotechnical properties of composite materials based on epoxy polimers // Polimer Science, Seried D. – 2019. – Vol. 12. – № 2. – P. 182–185.

УДК:536.63/541.64/678/743

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА И ГЛИЦЕРИНА

●●●●●

STUDY OF THE INTERACTION OF DIMETHYL TEREPHTHALATE AND GLYCERINE

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор,
академик академии наук Республики Узбекистан,
Директор ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Киёмов Шарифжон Нозимович
доктор философических наук,
старший научный исследователь,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Соттикулов Элёр Сотимбоевич
PhD (техника), старший научный сотрудник,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Соатов Сирожиддин Уроливич
младший научный сотрудник,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии
elyor-s88@mail.ru

Jalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Kiyomov Sharifjon Nozimovich
Doctor of Philosophy (technical)
Senior Researcher,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology

Sottikulov Elyor Sotimboevich
PhD (technical), Senior Researcher,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology

Soatov Sirojiddin Urolivich
Junior Researcher,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology
elyor-s88@mail.ru

Аннотация. Получены терефталевой кислоты из вторичный ПЭТ. Полученного терефталевой кислоты изучено с методом ИК-спектроскопии. Этого терефталевой кислотой использовали для получения диметилевой эфир терефталевой кислоты. Полученного диметилтерефталат взаимодействовали с глицерином, полученного продукта растворяется в диоксан-1,4, ацетон, диметилформамида и не растворяется в воде, щелочи, бензол, толуоле.

Ключевые слова: щелочной гидролиз, терефталевой кислоты, диметилтерефталат, глицерином, минеральной кислоты, вторичного ПЭТ, переэтерификации.

Annotation. Obtained terephthalic acid from recycled PET. The obtained terephthalic acid was studied using IR spectroscopy. This terephthalic acid was used to produce terephthalic acid dimethyl ester. The resulting dimethyl terephthalate was reacted with glycerol, the resulting product was soluble in dioxane-1,4, acetone, dimethylformamide and not soluble in water, alkali, benzene, toluene.

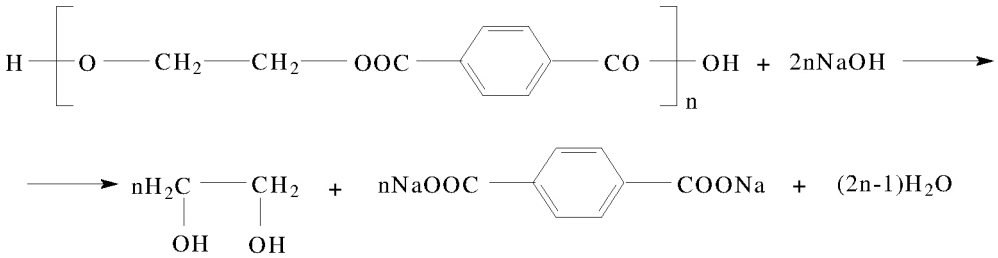
Keywords: alkaline hydrolysis, terephthalic acid, dimethyl terephthalate, glycerin, mineral acid, secondary PET, transesterification.

Проблема химической переработки отходов – весьма актуальна для всех стран, основательно загаженных остатками пластиковых бутылок и прочего мусора. Химическая переработка отходов называется деполимеризацией, то есть получение из полимерных отходов исходных мономеров и других низкомолекулярных или олигомерных продуктов. За рубежом такая технология действует уже давно и успешно, а вот в нашей Республике, пока, совершенно не используется. Считается, что эта технология экономически не целесообразна.

Кардинально ситуация начала меняться в 90-е годы. Резко возрос поток одноразовой импортируемой пластиковой тары и упаковки, преимущественно, пищевого назначения. При этом материалы на основе полиэфиров и ПЭТ заметно опередили другие полимеры, такие как ПВХ и ПО, основным источником которых является переработка тары и упаковки продуктов бытовой химии и родственных продуктов. [1] Кроме источника отходов ПЭТ пищевого происхождения, существуют также отходы производства лавсановых волокон и пленок, однако объем их образования существенно ниже, чем от бутылок и от тары пищевого назначения.

Щелочной гидролиз ПЭТФ впервые был описан Уотерсом в 1950 г [2]. Как известно, ПЭТФ весьма стоек к слабым растворам щелочей, и стоек к концентрированным, при комнатной температуре, начинает разрушаться лишь при температуре кипения [3]. Это объясняется большой плотностью упаковки ПЭТФ не только в кристаллических, но и в значительной степени, упорядоченных аморфных областях.

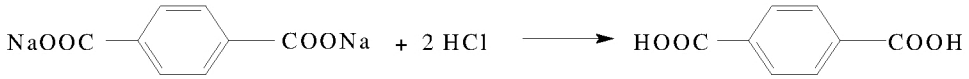
Только в результате многократного повторения актов гидролитического расщепления полимер может быть разложен на фрагменты, соответствующие одной мономерной единице. Следует отметить, что рельеф поверхности формируется за определенный промежуток времени и далее не меняется [3]. Особенностью данной реакции является наличие автоускоренного режима, который объясняется хорошей реакционной способностью аморфной фазы и как полагают некоторые исследователи, с наращиванием количества, концевых кислотных групп. Реакция гидролиза ПЭТФ гидроксидом натрия имеет следующий вид:



Для получения терефталевой кислоты применяли стеклянный реактор, снабженный вращающейся со скоростью 1750 об/мин механической мешалкой лопастного типа, приводимой в движение электродвигателем мощностью 750 Вт, закрепленным лапкой штатива, крышкой с отверстием для термометра и отверстием для отбора проб.

Гидролиз полиэтилентерефталата выполняется в следующей последовательности. Для исследований брали не только чистую ПЭТФ крошку, но и ПЭТФ отходы (бутылки), которые предварительно расплавляли и охлаждали путем выливания расплава в холодную воду. Для реакции оптимальными условиями щелочного расщепления являются: температура 95–100 °С и выше; продолжительность 2–3 ч; концентрация гидроксида натрия 40 %. Продукт щелочного расщепления представляет собой водный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты. Полученный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты растворили в дистиллированной воде до конца растворения соли терефталевой кислоты.

В раствор, содержащий соль терефталевой кислоты (например, терефталат натрия); вводят раствор минеральной кислоты для нейтрализации остатков основания и осаждения практически нерастворимой в воде терефталевой кислоты:



Выпавшую в осадок терефталевую кислоту отфильтровывают, а фильтрат подвергают перегонке под пониженным давлением для выделения этиленгликоля.

Побочным продуктом процесса разложения ПЭТФ является выделенный раствор этиленгликоля. Избыток образовавшегося продукта может найти применение в качестве антифриза. Таким образом, единственным отходом данного способа разложения ПЭТФ является соль хлорида натрия, которую возможно использовать как техническую соль хлорида натрия, например, для обработки дорог от наледи в зимнее время.

Полученный осадок отфильтровали и промыли теплой водой, после окончания полученную терефталевую кислоту просушили при температуре 50–60 °С в течение 4 часов. Полученная терефталевая кислота представляет собой белый порошок. Состав и строение полученного продукта изучали методом ИК-спектроскопии.

На рисунке 1 показан ИК-спектр полученной терефталевой кислоты.

На ИК-спектре терефталевой кислоты (рис. 1) содержатся полосы поглощения при 2979–2552 см$^{-1}$ соответствующие валентным колебаниям COOH группы, некоторые характеристические частоты карбоксильных групп тесно связаны с образованием внутримолекулярной водородной связи. Практически наиболее важной является полоса валентных колебаний νCOOH в области 2824–2666 см$^{-1}$, а в интервале 1019 см$^{-1}$ находятся полосы, отнесенные к свободным деформационным колебаниям ароматической группы, а также в области 1574 см$^{-1}$ узкий пик сдвигается к большим частотам с усилением водородной связи. Полосы, относящиеся к -CH- группам, колеблются в интервале 2979 и 1425 см$^{-1}$. Валентные колебания карбоксильной группы -COOH выражены в области 2979 см$^{-1}$, а относящиеся к деформационным колебаниям выражены узкими полосами в интервале 1287 и 1425 см$^{-1}$. Полосы в области 1684–1697 см $^{-1}$ обусловлены соответственно валентными колебаниями групп –C = O. Характерные полосы, относящиеся к карбоксильным группам, проявляются в области 1113 см$^{-1}$ и 1136 см$^{-1}$. В области 731 см$^{-1}$ и 782 см$^{-1}$ появляются четыре смежных атома водорода. Колебание в области 1019 см$^{-1}$ относится к двухзамещенному ароматическому кольцу.

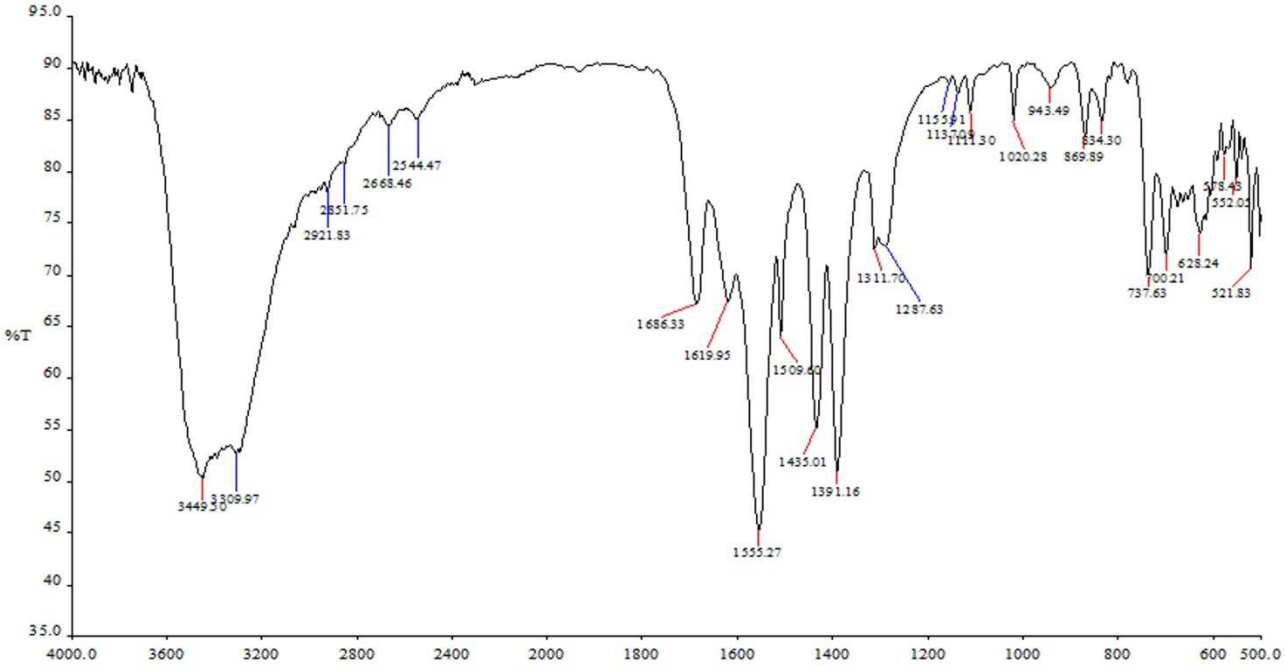
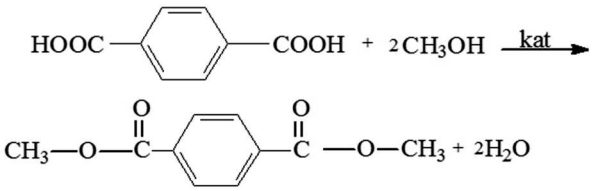


Рисунок 1 – ИК-спектр терефталевой кислоты

Далее по реакции взаимодействия полученной терефталевой кислоты с метанолом получили диметиловый эфир терефталевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты. Реакция идет по ниже указанной схеме:



Для синтеза диглицеринового эфира терефталевой кислоты, на основе полученного по методу переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты и глицерина, подобрано мольное соотношение исходных веществ 1 : 2. Реакция протекает в присутствии оловоорганического катализатора в течение 6 часов. Температурный интервал реакции медленно поднимается от 65 ^{o}C до 220 ^{o}C, скорость подъёма температуры 0,5 ^{o}C/мин. В процессе реакции выделяется метанол. В конце реакции образуется пастообразная масса светло-коричневого цвета, прозрачная при температуре выше 50 ^{o}C.

В таблице 1 изложены результаты исследования растворимости олигомера в органических и неорганических растворителях.

Таблица 1 – Растворимость полученного олигомера

Растворители	Растворимость
Вода	–
Щелочь	–
Диоксан-1,4	+
Ацетон	+
Диметилформамид	+
Толуол	–
Бензол	–

Литература:

1. Изучение синтеза терефталевой кислоты из вторичного полиетилентерефталата / С.Ў. Соатов [и др.] // Труды XXVII научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. – Тошкент, 2018. – С. 68–69.

2. Пилунов Г.А. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Химическая промышленность. – 2001. – № 6. – С. 22–28.

3. Кинетика и механизм гидролиза полиэтилентерефталата в водных растворах гидроокиси калия / Т.П. Рудокова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. (А) XIV. – № 2. – С. 449–453.

References:

1. Study of terephthalic acid synthesis from secondary polyethylene terephthalate / С.Ў. Soatov [et al.] // Proceedings of XXVII Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Master's and Bachelor's Students. – Toshkent, 2018. – P. 68–69.

2. Pilunov G.A. Processing of the polyethylene terephthalate wastes (in Russian) // Chemical industry. – 2001. – № 6. – P. 22–28.

3. Kinetics and mechanism of polyethylene terephthalate hydrolysis in aqueous solutions of potassium hydroxide / T.P. Rudokova [et al.] // High-molecular compounds. – 1972. – V. (A) XIV. – № 2. – P. 449–453.

УДК 628.16:62-278

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИИ МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ

●●●●●

PROMISING DESIGNS OF MEMBRANE DEVICES FOR SEPARATION OF SOLUTIONS IN A CENTRIFUGAL FIELD

Доан Минь Кыонг
аспирант кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
victorydoan@yandex.ru

Голованчиков Александр Борисович
доктор технических наук, профессор кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Петрухин Алексей Владимирович
кандидат технических наук, доцент кафедры «Системы автоматизированного проектирования и поискового конструирования»,
Волгоградский государственный технический университет
cad@vstu.ru

Аннотация. Описаны 6 новых конструкций мембранных аппаратов, защищенных патентами на полезные модели РФ. Их основной технической новизной является использование центробежного поля для создания движущей силы в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса с использованием известных физических эффектов: гидроудара, гидроклина, обеззараживания электрическим током и ультрафиолетовыми лампами, резонанса и вибрации.

Ключевые слова: центробежное поле, мембрана, ультрафильтрация, обратный осмос, гидроудар, гидроклин, обеззараживание, резонанс, вибрация.

Doan Minh Cuong
Postgraduate student of the Department «Processes and devices of chemical and food production»,
Volgograd state technical University
victorydoan@yandex.ru

Golovanchikov Alexander Borisovich
Doctor of technical Sciences, Professor of the Department «Processes and devices of chemical and food production»,
Volgograd state technical University
pahp@vstu.ru

Petrukhin Alexey Vladimirovich
Candidate of technical Sciences, associate Professor of the Department of computer-aided design and search engineering»,
Volgograd state technical University
cad@vstu.ru

Annotation. 6 new designs protected by patents for utility models of the Russian Federation are described. Their main technical novelty is the use of a centrifugal field to create a driving force in the processes of ultrafiltration and reverse osmosis using known physical effects: water hammer, hydroclinic, disinfection by electric current and ultraviolet lamps, resonance, vibration.

Keywords: centrifugal field, membrane, ultrafiltration, reverse osmosis, water hammer, hydroclinic, disinfection, resonance, vibration.

После создания синтетических полимеров и технологии получения из них тонких пленок, толщиной до 100 мк и активным полупроницаемым подслоем толщиной 10 ÷ 30 мк удалось создать экспериментальные и промышленные мембранные установки для разделения растворов и газов на молекулярном и ионном уровнях.

По аналогии с процессами фильтрования в центробежном поле авторами разработаны конструкции перспективных мембранных аппаратов в центробежном поле.

Целью работы является применение известных физических эффектов для интенсификации процессов ультрафильтрации и обратного осмоса в центробежном поле.

Для создания движущей силы в процессах ультрафильтрации необходимо избыточное давление до 5 ати.

Давление на стенке ротора определяется по формуле:

$$p = \frac{\rho \cdot \omega^2 \cdot r^2}{2}, \qquad (1)$$

где p – давление, ати.; ρ – плотность воды, кг/м^3; ω – угловая скорость вращения ротора, с$^{-1}$; r – радиус ротора, м.

Пример: для создания движущей силы в обратноосмотических процессах необходимо избыточное давление от 40 до 60 ати. Его можно реализовать в суперцентрифугах, работающих при $\omega = 10^3$ с$^{-1}$ и радиусе ротора r = 0,1 м [1].

Для повышения эффективности работы таких центрифуг, а также для расширения их функциональных возможностей эти машины комплектуют дополнительным внешним перфорированным ротором, на внутренней стенке которого закрепляют полупроницаемую мембрану (рис. 1).

Для интенсификации процесса фильтрования разработаны конструкции ультрафильтрующих центрифуг, позволяющие вести процесс центробежного фильтрования с непрерывным тиксотропным разжижением осадка, образующегося за счет концентрационной поляризции под действием крутильных колебаний, что приводит к увеличению скорости фильтрования, а значит и к росту производительности (рис. 2).

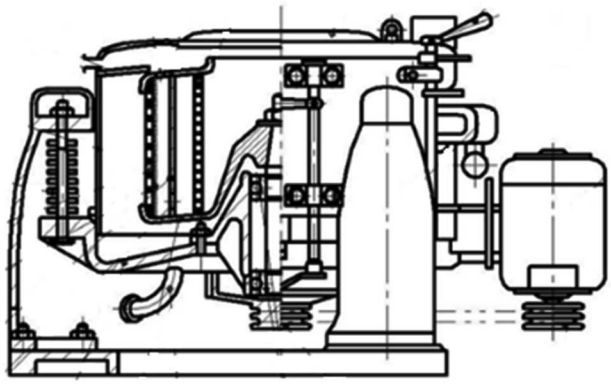


Рисунок 1 – Двухроторная маятниковая ультрафильтрующая центрифуга [2] (совмещение в одном объекте центробежного давления и ультрафильтрации)

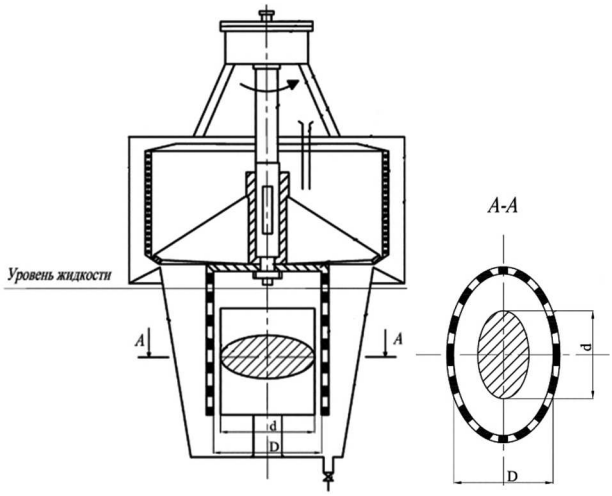


Рисунок 2 – Схема ультрафильтрующей центрифуги с крутильными колебаниями [3] и [4] (Совмещение в одном объекте центробежного давления и гидроклина)

На рисунке 3 представлена конструкция резонансной ультрафильтрующей центрифуги с непрерывной регенерацией пор фильтровальной поверхности мембраны за счет гидроудара и резонансных колебаний вала с большой амплитудой, позволяющая очистку трудноразделимых суспензий и неньютоновских жидкостей, обладающих высокой вязкостью.

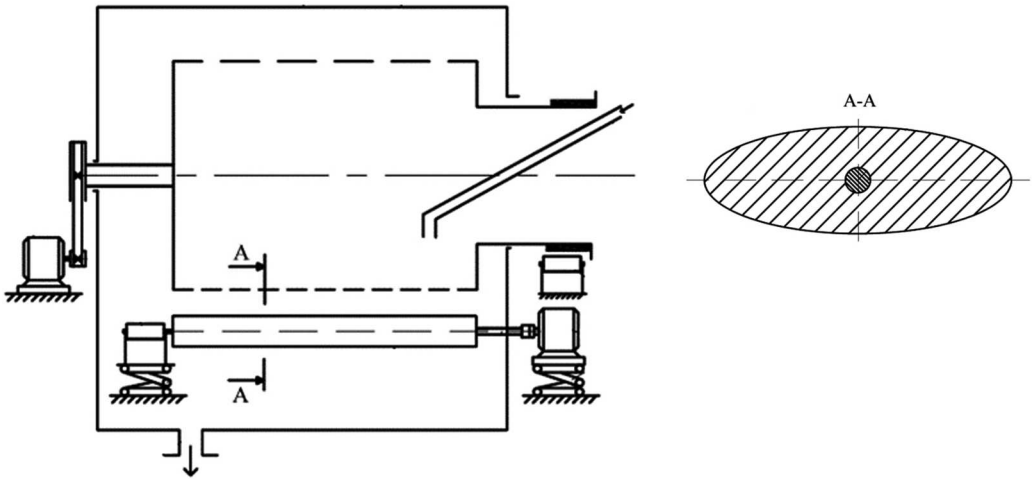


Рисунок 3 – Схема резонансной ультрафильтрующей центрифуги с регенерацией микропор в гидроклине [5] (использование физических эффектов: гидроклин, гидроудар с резонансом)

Для разделения суспензий и эмульсий, очистки жидкостей с одновременным их обеззараживанием были разработаны конструкции центрифуг с использованием физических эффектов (совмещение в одном объекте центробежного давления, ультрафильтрации и обеззараживания) (рис. 4 и 5).

Широкое распространение насосного оборудования для перекачивания жидкостей позволило разработать конструкцию устройства (рис. 6), позволяющего перекачивать жидкость и одновременно проводить её ультрафильтрацию с применением полупроницаемой мембраны, которая крепится в корпус насоса на перфорированную перегородку.

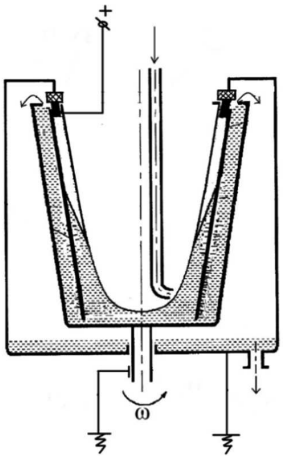


Рисунок 4 – Схема ультрафильтрующей центрифуги с обеззараживанием электрическим током [6]

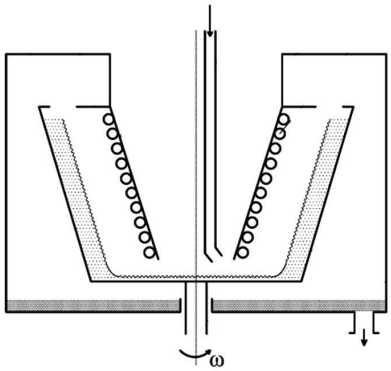


Рисунок 5 – Схема ультрафильтрующей центрифуги с обеззараживанием ультрафиолетовыми лампами

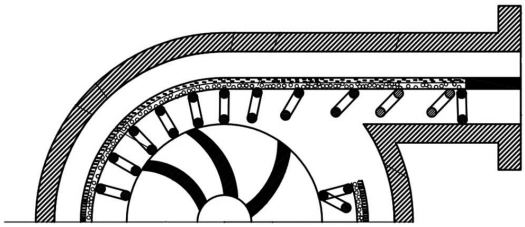


Рисунок 6 – Схема центробежного насоса для ультрафильтрации [7] (совмещение в одном объекте перекачивания и ультрафильтрации жидкости)

Литература:

1. Моделирование процесса обратного осмоса в фильтрующих центрифугах / А.Б. Голованчиков, М.И. Филимонов, Минь Кыонг Доан // Известия ВолгГТУ. Сер. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах. – Волгоград, 2018. – № 8 (218) август. – С. 14–19.

2. П. м. 177265 Российская Федерация, МПК B04B3/00, B04B5/10, B01D63/16, B04B9/14 Маятниковая центрифуга / А.Б. Голованчиков, М.И. Филимонов, В.И. Горбатенко, Н.А. Прохоренко, П.Э. Коворова, Минь Кыонг Доан; ВолгГТУ. – 2018.

3. П. м. 191306 Российская Федерация, МПК B04B3/06, B04B1/06 Фильтрующая центрифуга / А.Б. Голованчиков, Минь Кыонг Доан, Н.А. Прохоренко, Н.В. Шибитова, С.А. Писанко; ВолгГТУ. – 2019.

4. П. м. 191345 Российская Федерация, МПК B04B3/00, B04B5/12, B04B7/08, B04B9/02 Вертикальная центрифуга / А.Б. Голованчиков, Минь Кыонг Доан, А.Е. Новиков, М.И. Филимонов, Д.М. Баранов; ВолгГТУ. – 2019.

5. П. м. 186247 Российская Федерация, МПК B04B3/06 Вертикальная подвесная центрифуга / А.Б. Голованчиков, Минь Кыонг Доан, С.А. Фоменков, Д.М. Коробкин, Тхи Хуен Ву; ВолгГТУ. – 2019.

6. П. м. 195500 Российская Федерация, МПК B04B1/00, B04B3/00, B01D43/00 Центрифуга / А.Б. Голованчиков, Минь Кыонг Доан, А.Е. Новиков, М.И. Филимонов, С.А. Фоменков, Д.М. Коробкин; ВолгГТУ. – 2020.

6. П. м. 174208 Российская Федерация, МПК F04D29/70, B01D63/00 Центробежный насос / А.Б. Голованчиков, Н.А. Прохоренко, Тхи Хуен Ву, Минь Кыонг Доан, М.И. Филимонов; ВолгГТУ. – 2017.

References:

1. Modeling of reverse osmosis process in filter centrifuges / A.B. Golovanchikov, M.I. Filimonov, min Kyong Doan // Izvestiya Volgstu. Ser. Actual problems of management, computer engineering and Informatics in technical systems. – Volgograd, 2018. – № 8 (218) August. – P. 14–19.

2. P. M. 177265 Russian Federation, IPC B04B3/00, B04B5/10, B01D63/16, B04B9/14 Pendulum centrifuge / A.B. Golovanchikov, M.I. Filimonov, V.I. Gorbatenko, N.A. Prokhorenko, P.E. Kovorova, Minh Cuong Doan; Volgstu. – 2018.

3. P. M. 191306 Russian Federation, IPC B04B3 / 06, b04b1/06 Filter centrifuge / A. B. Golovanchikov, Minh Cuong Doan, N.A. Prokhorenko, N.V. Shibitova, S.A. Pisanko; VSTU. – 2019.

4. P. M. 191345 Russian Federation, IPC B04B3/00, B04B5/12, B04B7/08, B04B9/02 Vertical centrifuge / A.B. Golovanchikov, Minh Cuong Doan, A.E. Novikov, M.I. Filimonov, D. M. Baranov; VSTU. – 2019.

5. P. M. 186247 Russian Federation, IPC B04B3 / 06 Vertical suspended centrifuge / A.B. Golovanchikov, Minh Cuong Doan, S.A. fomenkov, D.M. Korobkin, Thi Huyen Vu; VSTU. – 2019.

6. P. M. 195500 Russian Federation, IPC B04B1/00, B04B3/00, B01D43/00 Centrifuge / A.B. Golovanchikov, Minh Cuong Doan, A. E. Novikov, M. I. Filimonov, S. A. fomenkov, D. M. Korobkin; VSTU. – 2020.

7. P. M. 174208 Russian Federation, IPC F04D29 / 70, B01D63/00 Centrifugal pump / A.B. Golovanchikov, N.A. Prokhorenko, Thi Huyen Vu, Minh Cuong Doan, M.I. Filimonov; VSTU. – 2017.

УДК 504.064.37

ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

●●●●●

LASER TECHNOLOGIES FOR THE CONTROL OF POLLUTANTS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Дьяченко В.В.
Новороссийский политехнический институт (филиал),
Кубанский государственный технологический университет

Чартий П.В.
Новороссийский политехнический институт (филиал),
Кубанский государственный технологический университет

Шеманин В.Г.
Новороссийский политехнический институт (филиал),
Кубанский государственный технологический университет
v-v-d@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы использования лазерных технологий в нефтегазовой отрасли и области применения лазерных систем для контроля атмосферы, морских и подземных вод. Предложены варианты создания и использования лидаров для экологического мониторинга, технологического контроля и поисков месторождений углеводородов в различных природных и техногенных условиях. Основное внимание уделено лидару комбинационного рассеяния света для зондирования молекул углеводородов нефти в атмосфере. Показано, что время измерения таким лидаром концентрации исследуемых молекул 10^{15} см$^{-3}$ на расстоянии зондирования до 200 м не превышает 265 мкс. Создание флуоресцентного лидара для мониторинга морской акватории и подземных вод прибрежного района позволит решить проблему загрязнений, как грунтовых вод, так и морской акватории. Построение пространственного распределения концентраций загрязняющих веществ может служить исходными данными для решения обратной задачи по идентификации источников загрязнения. Предлагаемые методы имеют простую аппаратурную реализацию и позволяют диагностировать высококонцентрированные потоки взвешенных частиц в атмосфере, а также углеводороды в морских и подземных водах.

Ключевые слова: лазер, лидар, углеводороды, оптические характеристики, загрязнение, комбинационное рассеяние, флюоресценция.

Dyachenko V.V.
Novorossiysk polytechnic institute of KubGTU

Charty P.V.
Novorossiysk polytechnic institute of KubGTU

Shemanin V.G.
Novorossiysk polytechnic institute of KubGTU
v-v-d@mail.ru

Annotation. The questions of the laser technologies application in oil and gas industry and the scope of laser systems for the atmosphere, sea and underground waters control are considered in this article. Options of creation and using of the lidar for environmental monitoring, technological control and search of the hydrocarbons fields in various natural and technogenic conditions are offered. The main attention is paid to the Raman lidar for the sensing of the oil hydrocarbon molecules in the atmosphere. It is shown that such a lidar measurement time for the 10^{15} cm^{-3} concentration of the studied molecules at the ranging distance up to 200 m doesn't exceed 265 microseconds. Creation of the fluorescent lidar for the sea water and the underground waters of the coastal area monitoring will allow to solve a problem of their pollution. Recording of the pollutants concentration spatial distribution can serve as the basic data for the solution of the inverse problem of the identification of pollution sources. The suggested methods have simple hardware realization and allow to diagnose the high-concentrated flows of the weighed particles and also hydrocarbons in the sea and underground waters.

Keywords: Laser, lidar, hydrocarbons, optical characteristics, pollution, Raman scattering, fluorescence, concentration.

Введение

Лазерные технологии применяются в самых различных областях хозяйственной деятельности и сфера их применения постоянно расширяется, в том числе, и в нефтегазовой отрасли. Примеры использования лазерных методов существуют в поисках месторождений углеводородов, мониторинге объектов их добычи, переработки, транспортировки и хранения в различных странах. Во всех направлениях нефтегазовой отрасли возможно применение лазерных систем различных по виду излучателя (кристаллические, газовые и др.), длине волны, сопряженному использованию нескольких длин волн, применяемых методов (комбинационное рассеяние, дифференциальное поглощение, флюоресценция), условиям размещения (стационарные, передвижные по суше или водоемам, летательные аппараты, космическое базирование, скважины) и тд. Для каждого конкретного случая проектируется свой лидар (лазерная система).

Актуальность предлагаемых методов

Использование лазеров дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Во-первых, это хорошее пространственно-временное разрешение – очень точное определение места и времени обнаружения заданного объекта, с точностью до мксек и м. Во-вторых, оперативность обнаружения вещества и передачи данных на пульт, фактически в реальном времени. В-третьих, возможность непрерывности наблюдения или мониторинга. В-четвертых, разнообразие арсенала методов, технологий построения и условий размещения приборов. В-пятых, возможность быстрой трансформации алгоритма, проводимых измерений, в соответствие с изменившейся ситуацией. В итоге, все это позволяет построить систему под самые различные объекты, молекулы, химические соединения, жидкости, аэрозоли или сделать комплексный лидар [1–8]. Актуальность лазерных методов определяется и тем, что долговременный характер выпадения различных химических соединений и частиц из атмосферы приводит к изменению химического и гранулометрического состава почв, деградации биогеоценозов а также повышению заболеваемости населения [9–11].

Особенностью лазерных технологий является привязка лидара к химическому составу углеводородов, метеорологическим и геохимическим условиям целевой среды и среды размещения приборов. Поэтому, фактически нет универсальных приборов (или их сложно подобрать и дорабатывать) для всех сочетаний природных и техногенных факторов. К тому же отдельные виды применения требуют использования определенных технологий. Для каждого конкретного нефтегазового поля и ландшафтно-геохимичесих условий проектируется свой лазерный комплекс, требующий проведения предварительных исследований с целью определения оптических характеристик объекта мониторинга и конкретных параметров системы. В данной работе рассмотрены различные варианты применения лазерных технологий в области нефте-газодобычи.

Лидар комбинационного рассеяния света для зондирования молекул углеводородов нефти в атмосфере

Основная среда, подвергающаяся загрязнению в нефтегазовой отрасли это атмосфера. При зондировании молекул углеводородов в атмосфере наиболее целесообразным является применение лидара комбинационного рассеяния света. Уровень концентрации молекул углеводородов в виде газовой фазы, которые могут измеряться таким лидаром, составляет единицы ПДК (для атмосферного воздуха). Рассмотрим оптическую схему лидара комбинационного рассеяния света [12] (рис. 1).

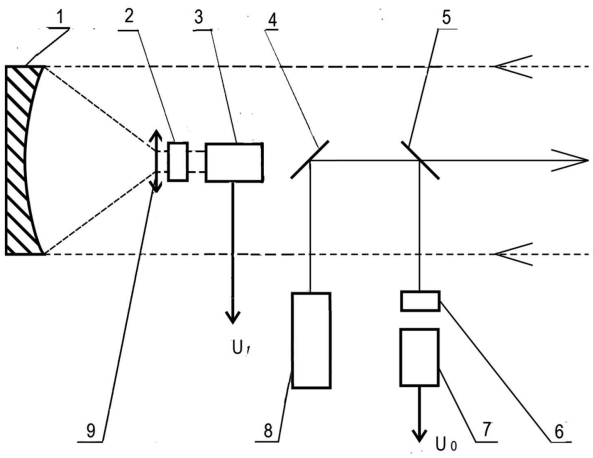


Рисунок 1 – Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света:
1 – сферическое зеркало; 2, 6 – интерференционные светофильтры; 3, 7 – фотоприемники; 4 – зеркало с R~1; 5 – стеклянная пластина; 8 – лазер; 9 – объектив

В этой схеме оптическая ось приемного телескопа направлена вдоль лазерного луча. Для зондирования лидаром комбинационного рассеяния света молекул углеводородов в атмосфере необходимо знание дифференциальных сечений комбинационного рассеяния света этими молекулами на заданной длине волны лазерного излучения. Для этого нами выполнен калибровочный эксперимент (как и в [13]) и было измерено дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света в специальной кювете, по зависимости от расстояния в направлении назад.

Процедура калибровки состояла из измерения мощности комбинационного рассеяния молекул азота на длине волны 607 нм. Используя параметры нашего лидара для длины волны 607 нм, по лидарному уравнению [7] было рассчитано значение дифференциального сечения комбинационного рассеяния света молекулами азота при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм и его среднее значение было равно $(d\sigma/d\Omega) = (5{,}2 \pm 0{,}9)\cdot 10^{-31}$ см^2/ср. Это значение с учетом зависимости от длины волны возбуждения хорошо согласуется с данными для длины волны 337,1 нм в [14],

где для молекулы азота приведено значение $3{,}5\cdot10^{-30}$ см^2/ср. Наше расчетное значение для длины волны 337 нм равно $3{,}2\cdot10^{-30}$ см^2/ср.

Затем было измерено значение дифференциального сечения комбинационного рассеяния света молекулами углеводородов. Его среднее значение равно $(d\sigma/d\Omega) = (15{,}1 \pm 0{,}8)\cdot10^{-30}$ см^2/ср, которое с учетом зависимости от длины волны лазерного излучения хорошо соответствует значению $93{,}5\cdot10^{-30}$ см^2/ср для молекулы бутана и длины волны 337,1 нм из [14]. Пересчет нашего значения дифференциального сечения комбинационного рассеяния света молекулами изобутана для длины волны лазерного излучения 337,1 нм дает величину $93{,}8\cdot10^{-30}$ см^2/ср.

Рассмотрим численное решение лидарного уравнения [7] с шагом 7,5 м. Для нашей экспериментальной ситуации возьмем концентрацию молекул водорода $N(z) = 10^{15}$ см$^{-3}$, так как ПДК этих молекул в атмосферном воздухе равно $2{,}1\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Импульсы излучения второй гармоники YAG-Nd лазера на длине волны 532 нм имеют длительность 10 нс и энергию 10 мДж. Длины волн линии генерации лазера и линии комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами равны, соответственно, λ_0 = 532 нм и λ_R = 629 нм. Возьмем значения коэффициентов ослабления для этих длин волн $\alpha(\nu_0,r)$ и $\alpha(\nu_R,r)$ из [7], равными 0,17 и 0,16 км$^{-1}$ и выполним численное решение лидарного уравнения для трех длин волн – 532, 355 и 266 нм и диапазона расстояния зондирования от 10 м до 200 м. Результаты решения, представленные на рисунке 2 показывают, что такую концентрацию исследуемых молекул лидар может зарегистрировать на длине волны 355 нм в среднем в 10 раз быстрее, чем на длине волны лазерного излучения 532 нм.

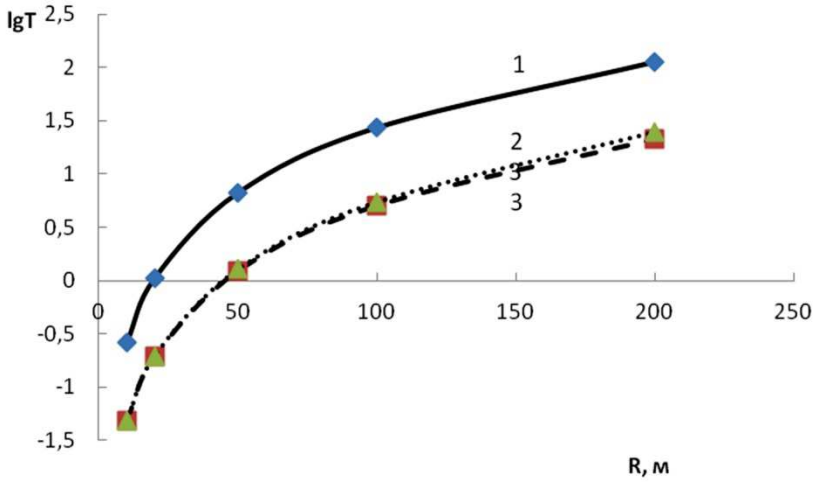


Рисунок 2 – Рассчитанная по лидарному уравнению логарифмическая зависимость времени измерения T (в мс) от расстояния зондирования R (в м) для трех значений длин волн лазеров 532 (1), 355 (3) и 266 (2)

Анализ полученных результатов показывает, что время измерения таким вариантом лидара комбинационного рассеяния света (для уровня концентрации исследуемых молекул углеводородов 10^{15} см$^{-3}$) на длине волны лазерного излучения 355 нм и расстоянии зондирования до 200 м лежит в диапазоне 265 мкс … 25 мс. Поэтому регистрация концентрации исследуемых молекул углеводородов возможна на уровне ПДК. Лидар подобного типа может быть использован и для мониторинга объектов, находящихся в слое воды до 100 м с пространственным разрешением до 5 м. До глубины 100 м могут обследоваться дно и придонные объекты.

Лазерная система для зондирования загрязнения акваторий углеводородами методом флуоресценции

Самую большую антропогенную нагрузку испытывает прибрежная часть морской акватории. Основными загрязняющими веществами выступают взвешенные частицы и углеводороды как из нефтепродуктов, так и из сточных вод. Для снижения интенсивности загрязнения необходим непрерывный контроль, как самих источников загрязняющих веществ, так и их распределения в воде. В настоящее время такой контроль осуществляется эпизодически, в случае возникновения неблагоприятной ситуации, но не в реальном времени, с использованием флуориметров различных типов [14].

Применение в качестве источника излучения импульсного лазера ультрафиолетового диапазона позволит повысить временное и пространственное разрешение флуориметра, а также увеличить точность измерений за счет высокой мощности лазерного излучения. С этой целью может быть использована лазерная система с двумя каналами регистрации – упругого рассеяния Ми на взвешенных частицах и флуоресценции на молекулах углеводородов. Они различаются длинами волн лазерного излучения, используемого для зондирования. Для регистрации рассеяния Ми используется вторая гармоника АИГ-Nd лазера

на длине волны 532 нм с длительностью импульса 10 нс и энергией в импульсе до 20 мДж. Это позволяет получить пространственное разрешение не менее 3 м вдоль направления зондирования, до глубины 70 м. Амплитуда сигнала рассеяния будет прямо пропорциональна концентрации взвешенных частиц в измерительном объеме, который образуется из части цилиндра с диаметром равном диаметру поля зрения приемного телескопа (в нашем случае это 400 мм) с длиной не менее 1,5 м. Рассеянное излучение собирается этим телескопом через интерференционный светофильтр на фотоприемник типа ФЭУ-79, сигнал с которого вводится в электронный осциллограф на основе персонального компьютера для дальнейшей обработки.

Комплекс аппаратных средств для регистрации и обработки импульсных оптических сигналов работает под управлением программы ЛИДАР-ФЛУО. Это программное обеспечение позволяет определить распределение взвешенных частиц и молекул углеводородов в воде вдоль лазерного луча с шагом 3 м и получить карту загрязнения контролируемой акватории на заданных глубинах.

Для проведения исследований лазерная система устанавливается на катере, который курсируя по акватории, измеряет концентрацию взвешенных частиц и молекул углеводородов, фиксируя метеопараметры, скорость катера и скорость течения. Вся эта информация необходима для построения пространственного распределения концентраций и может служить исходными данными для решения обратной задачи по идентификации места, источников загрязнения и выработке рекомендаций по их ликвидации.

Таким образом, исследования с помощью предложенных лазерных систем позволят определить реальную обстановку в акватории и выработать стратегию по очистке сточных вод и ливневых коллекторов, а также детектировать «бледные» источники поступления углеводородов в случае, когда нет пленки, а только водоэмульсионные загрязнения.

Флуоресцентная система мониторинга загрязнения грунтовых вод углеводородами

Проблема загрязнения грунтовых и, в целом, подземных вод представляет собой сложную научную и практическую задачу, требующую своего решения. Это со всей очевидностью демонстрируют примеры городов Ейска, Новороссийска и др. Техногенез приводит к значительному и, как правило, неконтролируемому поступлению загрязняющих веществ (ЗВ) в подземные воды. Одним из наиболее распространенных ЗВ являются нефтепродукты. При добыче углеводородов в прибрежной части морских портов создаются нефтехранилища и нефтеналивные терминалы. Их негерметичность может приводить к проникновению нефтепродуктов в грунтовые воды и далее в поверхностные водные объекты. Поэтому необходимо оперативно контролировать концентрацию углеводородов в скважинах. Для этого требуется выбор оптимального метода измерения их концентрации в реальном времени по всей глубине скважины.

В настоящее время пробы воды отбираются из скважин эпизодически, с заданной глубины для проведения их анализа в лабораторных условиях. С этой целью используются приборы АН-2, КН-1, КН-2, построенные на основе метода ИК-спектроскопии или прибор Флюорат-002 на основе люминесцентного метода анализа. В итоге, время получения результатов анализов значительно отделено от времени забора пробы и не охватывает всю толщу воды. Это лишает оперативности систему мониторинга подземных вод. Нами проработано использование погружного флуориметра, построенного на основе описанных выше моделей. Такой флуориметр состоит из двух модулей – оптического и электронного. Оптический включает в себя источник излучения – светодиод на 405 нм и приемный объектив диаметром 40 мм, который фокусирует свечение флуоресценции молекул углеводородов в одномодовый световод длиной до 12 м. Этот модуль и будет погружаться в воду. На другом конце световода находится фотоприемник типа ФЭУ-79, с выхода которого сигнал записывается в электронный осциллограф на основе персонального компьютера.

Для повышения оперативности обнаружения утечек, во все емкости и в другие потенциальные источники загрязнения вносятся различные флуоресцентные маркеры, которые могут определяться в наблюдательных скважинах с помощью флуориметра. По типу флуоресцентного маркера выявленного в подземных водах, определяем протекающую емкость, потребность и схему расположение технологических скважин для откачки воды до полного устранения подземного загрязнения. В наиболее ответственных местах возможна постановка флуориметрического сигнализатора подобного типа для мониторинга углеводородов в воде с целью своевременного обнаружения утечки нефтепродуктов из технологического оборудования и ее устранения.

В результате внедрения такой системы мониторинга будет сразу определяться утечка загрязненных вод, концентрация углеводородов и их объем, что практически исключит поступление углеводородов за пределы контролируемой территории и сделано это будет самым экономичным способом.

Заключение

Предложенные лазерные системы можно использовать при производственном экологическом мониторинге для определения углеводородов в атмосфере, поверхностных и подземных водах. Соответствующие приборы могут иметь стационарное, судовое или воздушное базирование (на квадрокоптерах). Последний вариант более оптимален, ввиду оперативности, скорости передвижения и дешевизны. Причем, можно контролировать не только загрязнение на поверхности, но и в толще воды и даже выявлять газовые эманации со дна или объектов подводной нефтегазовой инфраструктуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 19-42-230004 и 19-45-230009

Литература:

1. Privalov V.E., Shemanin V.G. Lidars for control and measurement // Proceedings SPIE. – 1998. – V. 3345. – P. 6–10.
2. Воронина Э.И., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Лидарная система определения аварийных выбросов углеводородов в атмосферу // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 9. – С. 30–33.
3. Дьяченко В.В., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Исследование дисперсного состава приземного атмосферного аэрозоля оптическими методами // ЛАЗЕР-ИНФОРМ. – 2005. – № 18.
4. Контроль аэрозолей в приземном слое атмосферы в реальном времени / В.В. Дьяченко [и др.] // Безопасность в техносфере. – 2008. – № 3. – С. 36–43.
5. Дьяченко В.В., Шеманин В.Г. 50 лет лазерной эры: лидары для мониторинга атмосферы // Безопасность в техносфере. – 2010. – № 6. – С. 28–36.
6. Васильев А.О., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Мониторинг выбросов углеводородов при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов // Безопасность в техносфере. – 2011. – № 5. – С. 3–7.
7. Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы : учебное пособие. – СПб. : Издательство «Лань», 2013. – 288 с.
8. Дьяченко В.В., Роговский В.В., Чартий П.В. Контроль экологической безопасности пылегазоочистных установок модифицированным методом спектральной прозрачности // Безопасность в техносфере. – 2014. – № 4. – С. 17–22.
9. Малыхин Ю.А., Дьяченко В.В. Геоэкологические аспекты безопасности жизнедеятельности населения в городах Краснодарского края и Ростовской области // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 9. – С. 13–20.
10. Малыхин Ю.А., Малыхина А.Г., Дьяченко В.В. Медико-экологические исследования урбанизированных территорий // Безопасность в техносфере. – 2008. – № 3. – С. 16–21.
11. Дьяченко В.В., Дьяченко Л.Г., Малыхин Ю.А. Проблемы загрязнения ландшафтов Краснодарского края и здоровье населения // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]. – Краснодар : КубГАУ, 2014. – № 07 (101). – IDA [articleID]: 1011407080. http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/80.pdf.
12. Веденин Е.И., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Устройство для контроля параметров аэрозольных потоков // Патент РФ на полезную модель № 159104 G01N 15/02 от 27.01.2016 г. Бюл. № 3
13. Privalov V.E., Shemanin V.G. Detecting Molecules of Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by a Raman Light-Scattering Lidar from Space // Optics and Spectroscopy. – 2017. – Vol. 123. – № 6. – P. 950–954.
14. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. – М. : Мир, 1987. – 550 с.

References:

1. Privalov V.E., Shemanin V.G. Lidars for control and measurement // Proceedings SPIE. – 1998. – V. 3345. – P. 6–10.
2. Voronina E.I., Privalov V.E., Shemanin V.G. Lidar system for determination of the emergency hydrocarbon emissions into atmosphere // Life safety. – 2003. – № 9. – P. 30–33.
3. Diachenko V.V., Charty P.V., Shemanin V.G. Research of the disperse composition of the surface atmospheric aerosol by optical methods // LASER-INFORM. – 2005. – № 18.
4. Control of the aerosols in the surface atmospheric layer in real time / V.V. Diachenko [et al.] // Safety in technosphere. – 2008. – № 3. – P. 36–43.
5. Diachenko V.V., Shemanin V.G. 50 years of the laser era: lidars for atmosphere monitoring // Proc. of the Technosphere. – 2010. – № 6. – P. 28–36.
6. Vasilev A.O., Charty P.V., Shemanin V.G. Monitoring of the hydrocarbons emissions at storage and transportation of oil and oil products // MPEI Nezavisimost Technosphere. – 2011. – № 5. – P. 3–7.
7. Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. Lasers and ecological monitoring of atmosphere : a training manual. – St. Petersburg : «Lan» Publishing House, 2013. – 288 p.
8. Diachenko V.V., Rogovsky V.V., Charty P.V. Ecological safety control of the dust-and-gas purification installations by the modified method of the spectral transparency // MPEI Vezopasnost in technosphere. – 2014. – № 4. – P. 17–22.
9. Malykhin Yu.A., Diachenko V.V. Geoecological aspects of life safety in cities of Krasnodar region and Rostov region // Life safety. – 2003. – № 9. – P. 13–20.
10. Malykhina Yu.A., Malykhina A.G., Diachenko V.V. Mediko-ecological research of the urbanized territories // Security in technosphere. – 2008. – № 3. – P. 16–21.
11. Diachenko V.V., Diachenko L.G., Malykhin Yu.A. Problems of the Krasnodar Territory landscape pollution and the population health // Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban state agrarian university [Electron resource]. – Krasnodar : Kuban State Agrarian University, 2014. – № 07 (101). – IDA [articleID]: 1011407080. http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/80.pdf.
12. Vedenin E.I., Charty P.V., Shemanin V.G. Device for the aerosol flow parameters control // Russian Federation patent for useful model № 159104 G01N 15/02 of 27.01.2016. Bulletin № 3
13. Privalov V.E., Shemanin V.G. Detecting Molecules of Hydrogen Sulfide in the Atmosphere by a Raman Light-Scattering Lidar from Space // Optics and Spectroscopy. – 2017. – Vol. 123. – № 6. – P. 950–954.
14. Mezheris R. Laser remote sensing. – M. : Mir, 1987. – 550 p.

УДК 66.074.2

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

●●●●●

IMPROVING THE EFFICIENCY OF GAS PURIFICATION PROCESSES FROM FINE PARTICULATE MATTER AT PETROCHEMICAL ENTERPRISES

Зинуров Вадим Эдуардович
инженер,
Казанский государственный энергетический университет
vadd_93@mail.ru

Мубаракшина Рузиля Радиковна
Казанский государственный энергетический университет
ruzilya.mubarakshina.01@mail.ru

Аннотация. В работе рассматривается проблема очистки газовых потоков от мелкодисперсных частиц на предприятиях нефтехимического сектора. Предложена конструкция прямоугольного сепаратора для интенсификации очистки газов от частиц пыли размером до 10–20 мкм. Описан принцип действия прямоугольного сепаратора. В работе показано, что существует 3 режима работы устройства. Наиболее эффективный соответствует скоростям газового потока до 10 м/с.

Ключевые слова: мелкодисперсные частицы, очистка газа, частицы пыли, газовые выбросы, сепаратор, циклон.

Zinurov Vadim Eduardovich
Engineer,
Kazan State Energy University
vadd_93@mail.ru

Mubarakshina Ruzila Radikovna
Kazan State Energy University
ruzilya.mubarakshina.01@mail.ru

Annotation. The paper deals with the problem of cleaning gas flows from finely dispersed particles at the enterprises of petrochemical sector. The design of rectangular separator for intensification of gas purification from dust particles up to 10–20 microns in size is proposed. The principle of operation of rectangular separator is described. It is shown that there are 3 operating modes of the device. The most efficient one corresponds to gas flow velocities up to 10 m/s.

Keywords: fine-dispersed particles, gas purification, dust particles, gas emissions, separator, cyclone.

Одной из важных задач нефтехимических предприятий является улучшение экологической обстановки. В частности, это относится к повышению качества очистки газовых потоков от частиц пыли. Основными устройствами для очистки газов от твердых частиц, содержащихся в продуктах сгорания при сжигании нефтяных коксов, угля, мазута и др. тяжелых топлив на нефтехимических предприятиях являются электрофильтры, инерционные пылеуловители, рукавные фильтры и аппараты мокрой очистки. Однако из-за таких показателей, как низкая эффективность улавливания мелкодисперсных частиц, высокая стоимость сепарационного устройства и потребность в многократной замене некоторых элементов, их применение становиться ограниченным. Также, зачастую гидравлическое сопротивление таких аппаратов может достигать 3000 Па, что приводит к увеличению энергетических затрат на проведение процессов пылегазоочистки. К процессу газоочистки необходимо подходить рациональным путем, совмещающим высокую эффективность, надежность и оправданную стоимость. Следует отметить, что особой сложностью в процессах пылегазоочистки является улавливания мелкодисперсных частиц размером менее 10–20 мкм [1–3].

Поэтому целью данной работы является разработка новой конструкции пылеулавливающего устройства для увеличения эффективности очистки газовых потоков от мелкодисперсных частиц пыли, образовывающихся при сжигании тяжелых видов топлив на нефтехимических предприятиях.

Для решения поставленной цели авторами данной работы была разработана и изготовлена конструкция прямоугольного сепаратора [4–9]. Прямоугольный сепаратор представляет достаточно простую конструкцию: 4 ряда двутавровых элементов, которые образуются путем соединения прямоугольных пластин, имеющих вырезы с пластинами – перегородками и прямоугольный разборный корпус. Для исключения расшатывания двутавровых элементов конструкция затягивается с помощью шпилек и гаек (рис. 1).

Принцип работы устройства можно описать следующим образом: воздушный запыленный поток входит в прямоугольный сепаратор из воздуховода, далее газ обтекает 4 ряда двутавровых элементов, при обтекании возникают центробежные силы, которые отбрасывают мелкодисперсные частицы к стенкам, где они прилипают к ним вследствие действие электростатических и межмолекулярных сил. Таким образом газовый поток очищается.

Также были произведены численные исследования в программном комплексе ANSYS Fluent. В ходе которых были смоделированы различные формы сепарационных элементов: П-образные и дугообразные. В результате которых было выявлено, что существует три режима работы сепаратора,

которые соответствуют определенным интервалам скоростей: первый режим при скорости газового потока до 10 м/с, второй режим от 10 до 15 м/с, который являлся переходным от первого к третьему и третий режим при скорости более 15 м/с. При скорости газового потока более 15 м/с, что соответствовало третьему режиму работы сепаратора, коэффициент гидравлического сопротивления устройства в среднем равнялся 22,9, 23,8 и 25,1 при использовании дугообразных, двутавровых и П-образных элементов соответственно (рис. 2)

Рисунок 1 – Предсерийный образе прямоугольного сепаратора с двутавровыми элементами

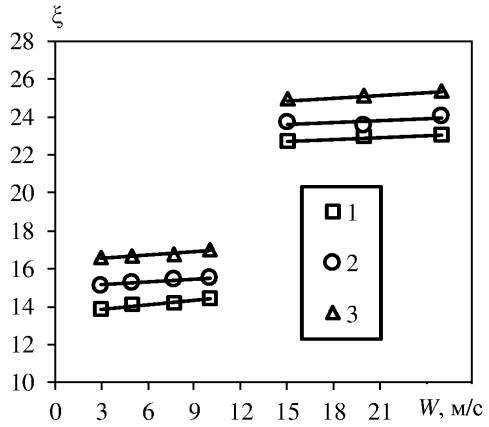


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от входной скорости газового потока: 1 – дугообразные; 2 – двутавровые; 3 – П-образные

Более сложная форма сепарационных элементов не всегда приводит к повышению эффективности сепарации мелкодисперсных частиц из газа, однако по степени усложнения формы элементов увеличивается гидравлическое сопротивление устройства, вследствие большого количества местных сопротивлений в устройстве. В ходе проведенных исследований было установлено, что наиболее эффективными сепарационными элементами являются дугообразные, далее двутавровые и наименее эффективными являются П-образные.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК – 616.2020.8

Литература:

1. Николаев А.Н. Эффективность инерционного осаждения частиц на каплях жидкости в полых вихревых аппаратах при очистке выбросов пищевых производств / А.Н. Николаев, Н.М. Нуртдинов, В.В. Харьков // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 3. – С. 294–296.
2. Оценка энергетических затрат на улавливание мелкодисперсных частиц в сепараторе с дугообразными элементами / В.Э. Зинуров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. – № 2. – С. 82–85.
3. Исследование изменения эффективности очистки газового потока от мелкодисперсных частиц прямоугольным сепаратором при разной степени забивки дугообразных элементов пылью / В.Э. Зинуров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 8. – С. 42–46.
4. Экспериментальные исследования очистки загрязненных газовых потоков от мелкодисперсных частиц в прямоугольном сепараторе / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 109–112.
5. Влияние загрязнения пылеочистительного сепаратора мелкодисперсной пылью на энергетические затраты в ходе его эксплуатации / В.Э. Зинуров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 8. – С. 33–37.
6. Зинуров В.Э. Очистка дымовых газов от мелкодисперсных твердотельных частиц прямоугольным сепаратором // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 108–110.
7. Эффективность входной ступени прямоугольных сепараторов / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 11. – С. 66–69.
8. Влияние конструктивного оформления элементов прямоугольного сепаратора на эффективность очистки газа от твердых частиц / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 9. – С. 58–61.
9. Эффективность прямоугольного сепаратора в зависимости от оформления элементов внутри аппарата / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2018. – Т. 10. – № 1(37). – С. 74–81.

References:

1. Nikolaev A.N. Effectiveness of the inertial settling of the particles on the liquid drops in the hollow vortex apparatuses at the cleaning of the food production emissions / A.N. Nikolaev, N.M. Nurtdinov, V.V. Kharkov // Vestnik of technological university. – 2015. – V. 18. – № 3. – P. 294–296.
2. Energy cost estimation for the fine particles capture in the separator with the arc-shaped elements / V.E. Zinurov [et al.] // Vestnik of Technological University. – 2020. – V. 23. – № 2. – P. 82–85.
3. Research of the gas flow cleaning efficiency change from the fine dispersed particles by the rectangular separator at different degree of the arc-shaped elements dust plugging / V.E. Zinurov [et al.] // Newsletter of Technological University. – 2019. – V. 22. – № 8. – P. 42–46.
4. Experimental research of the contaminated gas flows purification from the fine dispersed particles in the rectangular separator / A.V. Dmitriev [et al.] // Bulletin of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 12. – P. 109–112.
5. Effect of the dust-cleaning separator pollution by the fine dust on the energy costs during its operation / V.E. Zinurov [et al.] // Newsletter of Technological University. – 2019. – V. 22. – № 8. – P. 33–37.
6. Zinurov V.E. Cleaning of the flue gases from the fine-dispersed solid particles by the rectangular separator // Bulatovskie readings. – 2018. – V. 5. – P. 108–110.
7. Efficiency of an input stage of the rectangular separators / A.V. Dmitriev [et al.] // Vestnik of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 11. – P. 66–69.
8. Design influence of the rectangular separator elements on efficiency of gas cleaning from the solid particles / A.V. Dmitriev [et al.] // Bulletin of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 9. – P. 58–61.
9. Efficiency of the rectangular separator depending on design of the elements inside the apparatus / A.V. Dmitriev [et al.] // Vestnik of Kazan State Energy University. – 2018. – V. 10. – № 1(37). – P. 74–81.

УДК 66.066.3

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ ОТСТОЙНИКЕ

●●●●●

IMPROVED SEPARATION EFFICIENCY OF AN OIL-WATER EMULSION IN A HORIZONTAL SUMP

Зинуров Вадим Эдуардович
инженер,
Казанский государственный энергетический университет
Vadd_93@mail.ru

Галимова Алсу Рузилевна
Казанский государственный энергетический университет
galimovaar00@mail.ru

Аннотация. Разрушение водонефтяных эмульсий на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях является одной из трудно решаемых экологических и технологических проблем. Для решения проблемы применяют отстойники, которые обеспечивают эффективное разделения воды от нефти. Для повышения производительности сепарационного аппарата применяют различные сепарационные элементы. В работе рассмотрены сепарационные гофрированные элементы. В ходе экспериментальных исследований получено, что использование сепарационных гофрированных элементов позволяет повысить эффективность разделения водонефтяной эмульсии не менее, чем на 17 %.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, очистка, нефтепродукты, отстойник, сепарация, вставки.

Zinurov Vadim Eduardovich
Engineer,
Kazan State Energy University
Vadd_93@mail.ru

Galimova Alsu Ruzilevna
Kazan State Energy University
galimovaar00@mail.ru

Annotation. The destruction of oil-water emulsions in refineries and petrochemicals is one of the difficult environmental and technological problems to solve. To solve the problem, settlers are used, which ensure effective separation of water from oil. Various separation elements are used to increase the efficiency of the separation apparatus. Separation corrugated elements are considered in the work. In the course of experimental studies it is obtained that the use of separation corrugated elements allows to increase efficiency of separation of water-oil emulsion by not less than 17 %.

Keywords: water-oil emulsion, purification, oil products, settling tank, separation, inserts.

На сегодняшний день задача эффективного разрушения водонефтяных эмульсий является актуальной. В ходе промысловой подготовки нефти необходимо обезводить водонефтяную эмульсию. На начальных этапах добыча нефти происходит из фонтанирующих скважин. Вода закачивается в пласт под давлением, вследствие чего добываемая нефть выкачивается с большим содержанием воды. Добыча нефти представляет собой сложный процесс, так как большинство нефтяных месторождений характеризуется значительным обводнением продукции скважин. Длительное время эксплуатации нефтяных месторождений приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. В настоящее время около 2/3 всей нефти в мире добывается в обводненном состоянии. Для обезвоживания нефти необходимы стадии каплеобразования и гравитационного отстаивания. От данных процессов зависит эффективность разделении эмульсии на нефть и воду. [1].

Водонефтяная эмульсия представляет собой смесь из двух нерастворимых жидкостей нефти и воды. Устойчивость эмульсии зависит от размера глобул воды, вязкости и плотности нефти, содержания в ней легких фракций углеводородов, основных характеристик воды, температуры, давления, степени перемешивания и времени формирования. Устойчивость – это важный показатель для нефтяных эмульсий, он в значительной степени определяет выбор технологии их дальнейшей обработки, а также глубину отделения водной фазы от нефти. Также устойчивость характеризуется неизменностью во времени ее основных параметров, таких как дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в среде.

Вода является одним из самым необходимым и ценным ресурсом нашей планеты. В ряду факторов, угрожающих экологической безопасности, существенное место занимают нефть и нефтепродукты. Наиболее распространёнными и в то же время трудноудаляемыми загрязнениями являются тонкодисперсные взвеси, представляющие собой компоненты нефти, образующие с водой устойчивые эмульсии, не расслаивающиеся в течение длительного времени [2]. В настоящий момент важное значение имеет совершенствование технологии подготовки и переработки нефти, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей и качества нефтепродуктов [3]. В данной работе рассматривается наиболее распространенное устройство для сепарации нефти и воды- отстойники.

По расположению в пространстве их разделяют на горизонтальные и вертикальные. Наиболее распространенными являются горизонтальные (рис. 1).

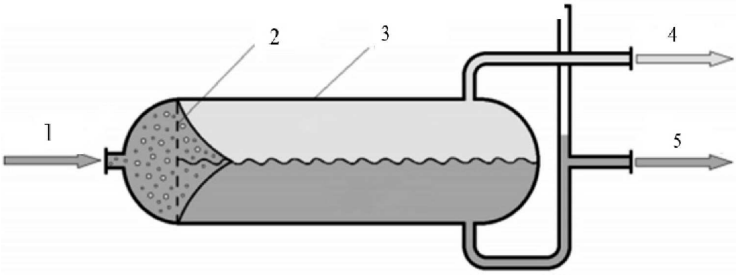


Рисунок 1 – Схема горизонтального отстойника для разделения водонефтяных эмульсий:
1 – патрубок для вводы исходной водонефтяной эмульсии; 2 – водораспределительная перегородка;
3 – корпус отстойника; 4 – канал для вывода очищенной воды; 5 – канал для вывода нефтепродуктов

Для повышения производительности сепарационного аппарата применяют различные пористые вставки. Их использование значительно увеличивает скорость потока, и соответственно ускоряется процесс разделения водонефтяной эмульсии. Также могут быть использованы для разделения водонефтяных эмульсий и другие различные сепарационные элементы: дугообразные, двутавровые, и другие [4]. Следует отметить, что большинство сепарационных элементов позволяют создать дополнительные вихреобразования, которые положительным образом сказываются на расслоении эмульсий [5–7]. Эффективность отстойников с применением специальных дополнительных вставок увеличивается до 70–90 %.

В данной работе были исследованы сепарационные элементы, представляющие собой гофрированные пластины. В ходе исследований были проведены экспериментальные исследования.

Экспериментальная установка состояла из модели сепаратора 7 (проходное сечение 60 × 60 мм) с гофрированными пластинами, клапанов 2 для регулировки расходов легкой и тяжелой фаз, пробоотборников 3 для определения содержания концентрации углеводородных соединений после разделения эмульсии, расходомеров 4 фирмы LOUCHEN ZM FS300A G3/4» с погрешностью ± 5 % для учета расхода разделенных потоков, емкости 5 с мешалкой для повторного смешения разделенной эмульсии и насоса 6 фирмы OASIS CRP 15/9 для подачи эмульсии в сепаратор.

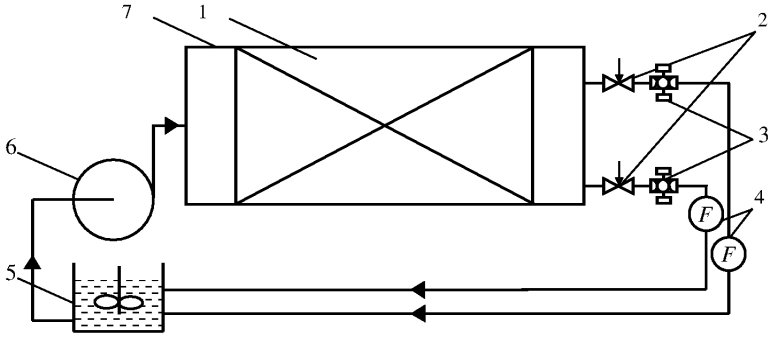


Рисунок 2 – Экспериментальная установка:1 – экспериментальная вставка; 2 – регулировочные клапаны;
3 – пробоотборники; 4 – расходомеры; 5 – емкость повторного смешения разделенной эмульсии; 6 – насос;
7 – экспериментальная установка

В ходе проведения эксперимента подготовленная эмульсия смешивалась в емкости с мешалкой *5* далее насосом *6* подавалось в аппарат разделенная эмульсия *7*, после его заполнения открывались клапаны до необходимого расхода компонентов эмульсии, которые замерялись расходометрами *4* и далее разделенная эмульсия на легкую и тяжелую фазы снова поступали в емкость *6*. Содержание концентрации углеводородных соединений, на выходе из аппарата, определялся весовым методом, для этого проводился забор проб (как минимум 3 раза, каждые 30 мин.) из пробоотборников 3, на весах R-25 6 с погрешностью ± 0,05.

При проведении экспериментальных исследований следующие параметры принимались постоянными: температура окружающей среды t_0 = 20 ºС; плотность воды ρ_b = 998,2 кг/м^3; коэффициент динамической вязкости воды μ_b = 0,001003 кг/(м·с); плотность маслянистых углеводородных соединений ρ = 883 кг/м^3; коэффициент динамической вязкости углеводородных соединений μ_c = 0,0198 кг/(м·с). В ходе исследования содержание маслянистых углеводородов на входе в аппарат изменялось от 15 % до 25 %.

Проведенные исследование показали, что использование сепарационных гофрированных элементов позволяет повысить эффективность разделения водонефтяной эмульсии не менее, чем на 17 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК – 616.2020.8

Литература:

1. Моделирование процесса разделения водонефтяной эмульсии в прямоугольном сепараторе / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2018. – № 3(39). – С. 65–71.
2. Удаление влаги из загрязненного трансформаторного масла в прямоугольных сепараторах / В.Э. Зинуров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 11. – С. 75–79.
3. Removal of moisture from contaminated transformer oil in rectangular separators / A.V. Dmitriev [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 110. – P. 01026. DOI: 10.1051/e3sconf/201911001026 (International Science Conference on Business Technologies for Sustainable Urban Development ((SPbWOSCE 2018)) St. Petersburg, Russian Federation, December 10, 2018)
4. Эффективность прямоугольного сепаратора в зависимости от оформления элементов внутри аппарата / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2018. – Т. 10. – № 1(37). – С. 74–81.
5. Эффективность входной ступени прямоугольных сепараторов / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 11. – С. 66–69.
6. Влияние конструктивного оформления элементов прямоугольного сепаратора на эффективность очистки газа от твердых частиц / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 9. – С. 58–61.
7. Оценка энергетических затрат на улавливание мелкодисперсных частиц в сепараторе с дугообразными элементами / В.Э. Зинуров [и др.]// Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. – № 2. – С. 82–85.

References:

1. Modeling of the water-oil emulsion separation process in the rectangular separator / A.V. Dmitriev [et al.] // Vestnik of Kazan State Energy University. – 2018. – № 3(39). – P. 65–71.
2. Moisture removal from the contaminated transformer oil in the rectangular separators / V.E. Zinurov [et al.] // Vestnik of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 11. – P. 75–79.
3. Removal of moisture from contaminated transformer oil in rectangular separators / A.V. Dmitriev [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 110. – P. 01026. DOI: 10.1051/e3sconf/201911001026 (International Science Conference on Business Technologies for Sustainable Urban Development ((SPbWOSCE 2018)). St. Petersburg, Russian Federation, December 10, 2018).
4. Efficiency of the rectangular separator depending on design of the elements inside the apparatus / A.V. Dmitriev [et al.] // Vestnik of Kazan State Energy University. – 2018. – V. 10. – № 1(37). – P. 74–81.
5. Efficiency of an input stage of the rectangular separators / A.V. Dmitriev [et al.] // Vestnik of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 11. – P. 66–69.
6. Design influence of the rectangular separator elements on efficiency of gas cleaning from the solid particles / A.V. Dmitriev [et al.] // Bulletin of Technological University. – 2018. – V. 21. – № 9. – P. 58–61.
7. Energy cost estimation for the fine particles capture in the separator with the arc-shaped elements / V.E. Zinurov [et al.] // Bulletin of Technological University. – 2020. – V. 23. – № 2. – P. 82–85.

УДК 662.7: 662.6/.9

ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИЗМИНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ТРУБЕ ТЕПЛООБМЕННИКА

●●●●●

INFLUENCE OF TEMPERATURE OF LIQUID HYDROCARBONS ON CHANGING PRESSURE IN THE HEAT EXCHANGER TUBE

Исмаилов Ойбек Юлибоевич
доктор философии (PhD) по техническим наукам,
старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан
ismoilovnmpi@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты исследование влияние температуры нагревания нефти, газового конденсата и их смесей на перепад давления в горизонтальной трубе. При низких температурах сырья величина ΔP трубы имеет максимальное значение. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению вязкости сырья, соответственно, и падению ΔP в горизонтальной трубе до минимума.

Ключевые слова: нефть, газовый конденсат, температура, вязкость, скорость потока, трубопровод, перепад давления.

Ismailov Oybek Yuliboyevich
Doctor of Philosophy (PhD)
in Technical Sciences,
Senior Research fellow,
Institute of General and inorganic chemistry
of the Academy of Sciences of Uzbekistan
ismoilovnmpi@mail.ru

Annotation. The article presents the results of the study of the influence of the heating temperature of oil, gas condensate and their mixtures on the pressure drop in a horizontal pipe. At low raw material temperatures, the value of the ΔP pipe has the maximum value. Further increase in temperature leads to a decrease in the viscosity of the raw material, respectively, and a drop in the ΔP in the horizontal pipe to a minimum.

Keywords: oil, gas condensate, temperature, viscosity, flow rate, pipeline, pressure drop.

Движение жидкости по трубопроводам зависит от многих факторов, в том числе плотности и вязкости. Эти параметры напрямую связаны с температурой жидкости [1]. При перекачке нефти насосами скорость ее течения по трубопроводам и трубкам теплообменников определяется главным образом вязкостью. С повышением температуры плотность и вязкость углеводородного сырья уменьшается, что приводит к понижению $\Delta P_п$ трубопровода. По этой причине, для выбора энергетически рациональных гидродинамических режимов движения сырья в трубах необходимо всестороннее изучение влияния температуры перекачиваемой нефти, газового конденсата и их смесей на величину $\Delta P_п$ горизонтальной трубы [2]. Это позволит в дальнейшем повысить достоверность расчетов процессов и аппаратов для тепловой обработки сырья углеводородными теплоносителями.

Исходя из указанной выше цели, нами собрано экспериментальная установка для изучения влияния температуры нефти, газового конденсата и их смесей на перепад давления $\Delta P_п$ (Па) в горизонтальной трубе при 20, 50, 100, 150, 200 и 250 °С и при скорости сырья 0,5 ÷ 1,6 м/с [3].

Исследование выполнено для сравнительного анализа значений потери напора (перепада давления) $\Delta P_п$ в горизонтальной трубе при движении по ней потока углеводородного сырья, определяемые путем расчета по известной методике [4].

Как отмечено выше, при движении реальной жидкости в трубопроводе происходит потеря напора $\Delta P_п$, которая складывается из сопротивления трения ее о стенки трубы и местных сопротивлений, возникающих при изменении направления или скорости потока. С изменением скорости течения жидкости в трубопроводах также изменяется и ее давление.

Потери напора в горизонтальной трубе $\Delta P_п$ складывается из потерь напора на трение (сопротивления движению) $\Delta P_{тр}$ на ее прямой участок и на преодоление местных сопротивлений $\Delta P_{мс}$ [5]:

$$\Delta P_п = \lambda\left(\upsilon^2\rho/2\right)\cdot\left(L_{общ}/d_э\right)+\sum_{i=1}^{n}\xi_i\rho\upsilon^2/2\,, \qquad (1)$$

где λ – коэффициент внутреннего трения; υ – средняя скорость потока сырья, м/с; ρ – плотность сырья, кг/м^3; $L_{общ}$ – общая длина трубы; $d_э$ – эквивалентный (внутренний) диаметр трубы, м. Численные значения местных сопротивлений ξ_i, по тракту движения нефтегазоконденсатных смесей в горизонтальной трубе имеют место следующие сопротивления – вход в трубу с острыми краями (ξ_1 = 0,5), выход из трубы с острыми краями (ξ_2 = 1,0) и шероховатость трубы с незначительной коррозией (ξ_3 = 0,2).

На рисунках 1 и 2 изображены кривые изменения $\Delta P_п$ по длине опытной трубы в зависимости от температуры нефти, газового конденсата и их смесей (80 %Н + 20 %ГК, 60 %Н + 40 %ГК, 40 %Н + 60 %ГК и 20 %Н + 80 %ГК), протекающих со скоростью 0,53, и 1,59 м/с.

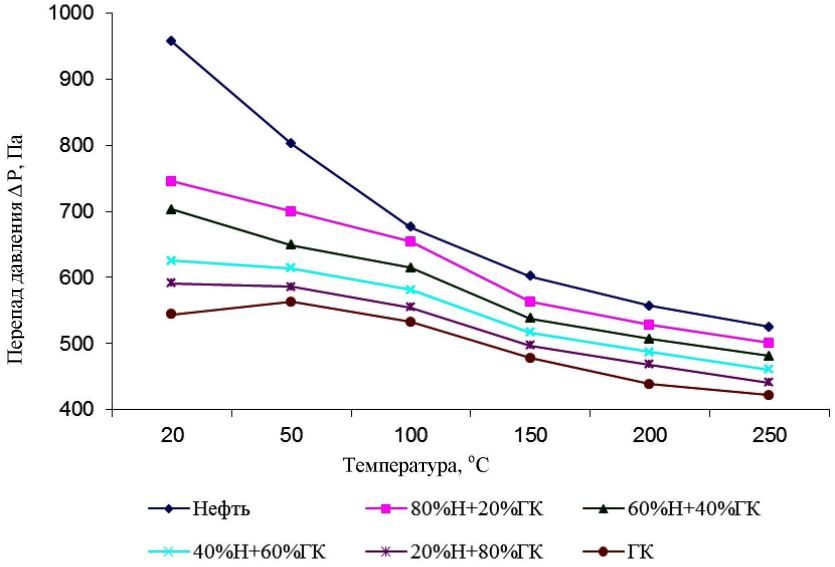


Рисунок 1 – Влияние температуры нефти, газового конденсата и их смесей на перепад давления в горизонтальной трубе при скорости потока 0,531 м/с

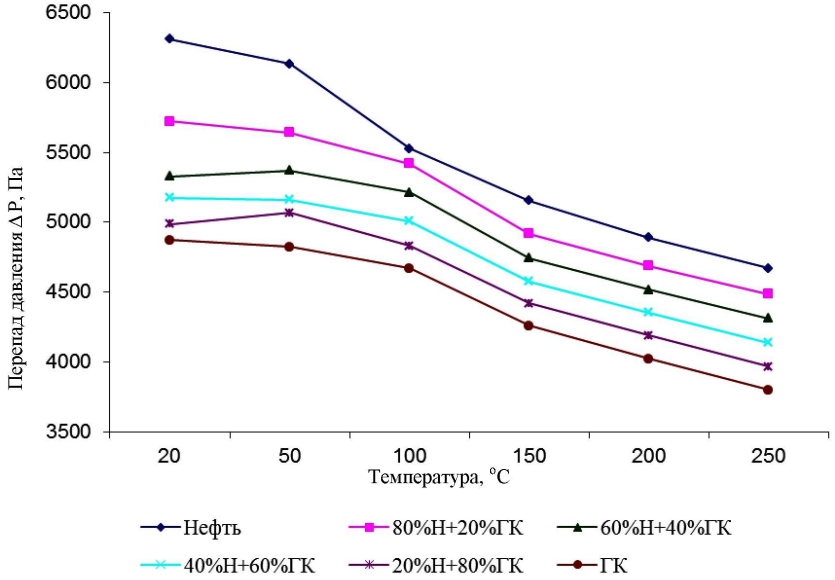


Рисунок 2 – Влияние температуры нефти, газового конденсата и их смесей на перепад давления в горизонтальной трубе при скорости потока 1,59 м/с

Характер распределения кривых $\Delta P_п = f(t)$ на рисунках 1 и 2 позволяет сделать следующие обобщенные выводы. При постоянной скорости потока сырья величина перепада давления в трубе зависит от его температуры. При низких температурах сырья величина ΔP трубы имеет максимальное значение. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению вязкости сырья, соответственно, и падению ΔP в горизонтальной трубе до минимума. При этом взаимное расположения кривых ΔP определяется величиной вязкости углеводородного сырья. Для перекачки нефти, имеющую высокую вязкость, потребуется повышенный перепад давления ΔP в концевых участках трубы и поэтому соответствующая ей кривая $\Delta P = f(t)$ расположена на самой верхней части рисунка. Вязкость газового конденсата намного меньше, чем вязкость нефти. Поэтому кривая зависимости $\Delta P = f(t)$, относящаяся к газовому конденсату, располагается на самой нижней части рисунка.

Таким образом, величина перепада давления при движении нефти по внутренней поверхности горизонтальной трубы теплообменных аппаратов с повышением температуры сырья от 20 до 250 °С уменьшается 1,35 раза, а для газового конденсата в 1,28 раза, за счёт снижения вязкости сырья с по-

вышением скорости. При этом уменьшается термическое сопротивление во внутренних поверхностях труб теплообменных аппаратов, повысить эффективность теплообмена и увеличить коэффициент полезного действия теплообменного аппарата.

Литература:

1. Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти / О.Ф. Глаголева [и др.]; Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – С. 314–319.
2. Исмаилов О.Ю. Определение эффективности процесса нагревания нефти в трубчатом теплообменнике // Научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2012». 21 мая 2012 г. – УФА. – С. 298–299.
3. Исмаилов О.Ю. Расчет гидравлического сопротивлений в горизонтальной трубе // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2013. – № 6. – С. 73–75.
4. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям : учебное пособие для вузов / И.Н. Дияров [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.
5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / Под ред. П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 578 с.

References:

1. Technology of oil processing. Part one. Primary oil processing / O.F. Glagoleva [et al.]; Under edition of O.F. Glagoleva and V.M. Kapustin. – M. : Chemistry, KolosS, 2006. – P. 314–319.
2. Ismailov O.Yu. Definition of efficiency of process of heating of oil in the tubular heat exchanger // Scientific and practical conference «Oil and gas processing – 2012». May 21, 2012. – UFA. – P. 298–299.
3. Ismailov O.Yu. Calculation of hydraulic resistance in a horizontal pipe // Uzbek Chemical Journal. – Tashkent, 2013. – № 6. – P. 73–75.
4. Chemistry of oil. Guidebook for the laboratory lessons : a textbook for higher education institutions / I.N. Diyarov [et al.]. – L. : Chemistry, 1990. – 240 p.
5. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems on the course of processes and apparatuses of chemical technology: a textbook for universities / Edited by P.G. Romankov. – 10th ed., transcript and additional. – L. : Chemistry, 1987. – 578 p.

УДК 665./.7: 66-9

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАКИПИ И ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ТРУБКАХ ТЕПЛООБМЕННИКА

●●●●●

STUDY OF THE SCALE FORMATION PROCESS AND THE DEPENDENCE OF THE HEAT TRANSFER COEFFICIENT IN THE HEAT EXCHANGER TUBES

Исмаилов Ойбек Юлибоевич
доктор философии (PhD) по техническим наукам,
старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан
ismoilovnmpi@mail.ru

Хурмаматов Абдугаффор Мирзабдуллаевич
доктор технический наук,
заведующий лабораторией «Процессы и аппараты химической технологии»,
Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан
gofuriy_19805@mail.ru

Аннотация. В статье, приведены результаты экспериментальное исследование по влиянию скорости потока сырья на образование накипи внутренней трубе теплообменника и влияние толщины накипи на коэффициент теплопередачи.

Ключевые слова: нефть, скорость потока, температура, число Рейнольдса, вязкость, коэффициента теплопередачи.

Ismailov Oybek Yuliboyevich
Doctor of Philosophy (PhD)
in Technical Sciences,
Senior Research fellow,
Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan
ismoilovnmpi@mail.ru

Khurmamatov Abdugaffor Mirzabdullaevich
Doctor of Technical Sciences,
Head of the laboratory «Processes and devices of chemical technology»,
Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences Republic of Uzbekistan
gofuriy_19805@mail.ru

Annotation. In this article presented results of an experimental study of the effect of the flow rate of raw materials on the formation of scale in the inner tube of the heat exchanger and the effect of the scale thickness on the heat transfer coefficient.

Keywords: oil, flow rate, temperature, Reynolds number, viscosity, heat transfer coefficient.

Слой накипи на поверхности теплопередающих трубок теплообменных аппаратов нефтеперерабатывающих предприятий формируется в течении продолжительного времени, под воздействием высокой температуры при малых скоростях теплоносителей, высокой плотности нефтепродукта, увеличение содержания кокса, парафина и механических примесей в нефтепродуктах. С течением времени слой отложений растет, уплотняется и упрочняется, что приводит к увеличению термического сопротивления теплопередающей стенки, снижению значения коэффициента теплопередачи в аппарате и понижению его эффективной работы [1]. Образование этих отложений приводит к существенной потери тепловой энергии, величина которой может достигать от нормируемого 2 ÷ 8 % до 60 % от полезно переданной [2]. Дальнейший рост толщины накипи может привести к существенному уменьшению поперечного сечения теплообменных труб по всей их длине, а в отдельных случаях – к их закупориванию, тем самым полностью блокированию работу теплового аппарата [3].

Цель работы – экспериментальное изучение условия образования накипи в горизонтальной трубе в случаях нагревания нефтегазоконденсатной смеси при различных гидродинамических режимах движения потока и влияние толщины накипи на эффективность коэффициента теплопередачи.

Исходя из этой цели, для изучения процессов образования отложений на внутренней стенке горизонтальных труб теплообменников при различных гидродинамических режимах движения потока нефтегазоконденсатного сырья, нами собрана экспериментальная установка и расчётным путём выявлено влияние толщины накипи на эффективность коэффициента теплопередачи.

Образование накипи в теплообменной трубе изучены в экспериментальной теплообменной установки созданной в лаборатории «Процессы и аппараты химической технологии» ИОНХ АН РУз [4]. Опыты по изучению образования накипи в горизонтальной трубе проведены при давлениях P = 8 ÷ 50 кПа, температуре нагревания $t_н$ = 170 ^oC и объемном расходе нефти $V_н$ = 4 ÷ 20 л/мин. При этом, скорость движения нефти по трубе изменялся в переделах $\omega_н$ = 0,21 ÷ 1,06 м/с.

Результаты проведенных экспериментов приведены в нижеследующей таблице.

Поскольку скорость образования отложений на внутренней поверхности стенки теплопередающей трубы трудно контролируема, то для получения статистически значимых результатов экспериментальная установка должна обеспечивать проведение большого количества опытов при идентич-

ных условиях. Исходя из этого, продолжительность каждого эксперимента составила 1440 мин (24 часа). Предел изменения заданного расхода рабочей смеси обеспечивает установления различных картин гидродинамических режимов ее движения в установке.

Таблица – Образование накипи в опытной трубе при различных гидродинамических режимов движения нефти при170 ^{o}C

Расход рабочей смеси, л/мин	Скорость потока, м/с	Число Рейнольдса, Re	Масса накипи, г
4	0,21	2280	0,532
10	0,53	6309	0,477
20	1,06	12660	0,185

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в заданном диапазоне расхода нефти от 4 до 20 л/мин её движения в опытной трубе плавно переходит от ламинарного (при $u_{см}$ = 0,21 м/с) к турбулентному (при $u_{см}$ = 1,06 м/с). При ламинарном режиме масса образованной накипи в трубе составляет 0,532 г, а переходном режиме ее масса уменьшилась до 0,477 г. При турбулентном режиме (при Re = 12660) масса отложенной накипи снижается до 0,185 г, соответственно. Графическая интерпретация данных таблицы показывает, что с повышением числа Re отложения в горизонтальной трубе имеют тенденции к снижению.

Также рассчитано зависимости коэффициента теплопередачи от толщины накипи в горизонтальной трубе при движении нефти.

Используя полученные экспериментальные данные определены значения коэффициентов теплоотдачи и величина коэффициента теплопередачи в горизонтальной трубе по известному уравнению [5]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_{от}}{\lambda_{от}}},$$

где $\delta_{ст}$ и $\delta_{от}$ – толщина стенки трубы и накипи, м.

Результаты расчета коэффициента теплопередачи в горизонтальной трубе в условиях накипеобразования приведены в рисунке.

На рисунке изображены кривые изменения величины коэффициента теплопередачи от растущей толщины накипи на внутренней стенке горизонтальной трубы опытной установки при различных гидродинамических режимах движения нефти.

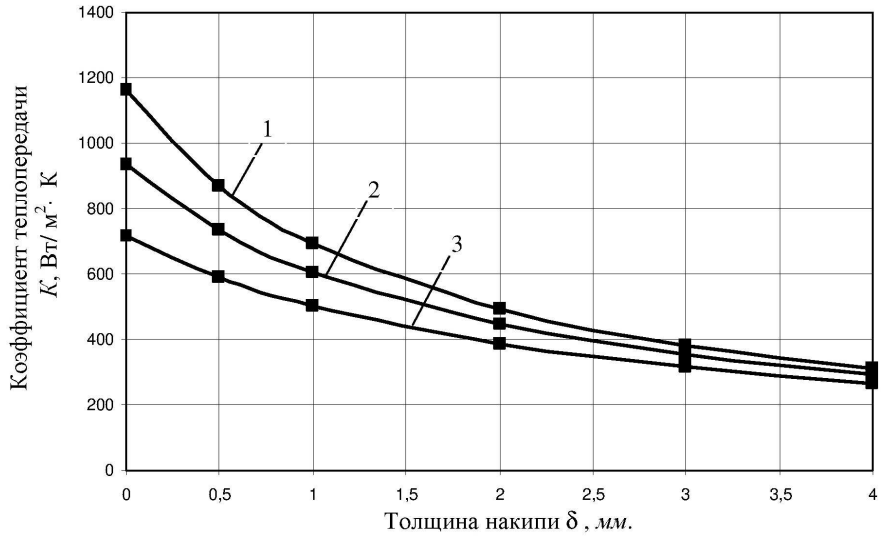


Рисунок – Изменение коэффициента теплопередачи от роста толщины накипи на внутренней стенке горизонтальной трубы при движении нефти: 1 – Re = 12660; 2 – Re = 6309; 3 – Re = 2280

Результаты сравнение кривых 1–3 в рисунке показывает, что с ростом толщины отложений на стенке при всех гидродинамических режимах движения нагреваемой нефти в горизонтальной трубе величина коэффициента теплопередачи имеет тенденции к плавному снижению. В начале опытов, когда слой накипи на внутренней поверхности стенки трубы еще отсутствует и режим движения

нагреваемой смеси ламинарный (Re = 2280), коэффициент теплопередачи имеет максимальную величину – К = 714,4Вт/(м^2·К). В дальнейшем, когда толщина накипи в трубе растет до 4 мм, величина коэффициента К резко снижается в 2,6 раза и составляет 266,5 Вт/м^2·К.

В переходном режиме движения нефти в трубе (Re = 6309), с ростом толщины отложений в трубе до 4 мм, падения величины коэффициента К составляет в 3,2 раза, т.е. от 936,5 до 292,3 Вт/(м^2·К). В турбулентном режиме движения смеси (Re = 12660), с ростом толщины накипи в указанном пределе, значения коэффициента теплопередачи в трубе может снизиться в 4 раза, т.е. от 1274,9 до 318,7 Вт/м^2·К.

Таким образом, на основе проведенных исследований рекомендуется провести подогрев углеводородного сырья в теплообменниках турбулентного режима, что способствует снижению толщину накипи до 5,8 раза и в процессе повышается коэффициент теплопередачи в аппарате.

Литература:

1. Процессы и аппараты химической технологии / А.А. Захарова [и др.]; Под редакцией проф. А.А. Захаровой. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – С. 30–53.
2. Колесников В.А., Нечаев Ю.Г. Теплосиловое хозяйство сахарных заводов. – М. : Пищевая промишленность, 1980. – 392 с.
3. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учебное пособие для вузов. 2-е изд. – М., 2001. – 569 с.
4. Исмаилов О.Ю., Худайбердиев А.А., Хурмаматов А.М. Исследование зависимости коэффициента теплопередачи от толщины накипи и режима движения нагреваемой нефтегазоконденсатной смеси в горизонтальной трубе // Научно-технический журнал «Нефтепереработка и нефтехимия». – 2017. – № 2. – С. 42–45.
5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / Под ред. П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – С. 529.

References:

1. Processes and apparatuses of chemical technology / A.A. Zakharov [et al.]; Under edition of Prof. A.A. Zakharova. – M. : Academia Publishing Centre, 2006. – P. 30–53.
2. Kolesnikov V.A., Nechaev Yu.G. Heat-power economy of the sugar plants. – M. : Food promissory note, 1980. – 392 p.
3. Manovian A.K. Technology of primary processing of oil and natural gas: text-book for higher educational institutions. 2nd ed. – M., 2001. – 569 p.
4. Ismailov O.Yu., Khudaiberdiev A.A., Hurmamatov A.M. Study of dependence of heat transfer coefficient on scale thickness and mode of movement of heated oil-gas-condensate mixture in horizontal pipe // Scientific and technical journal «Oil refining and petrochemistry». – 2017. – № 2. – P. 42–45.
5. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems on a course of processes and apparatuses of chemical technology: a textbook for higher educational institutions / Under edition of P.G. Romankov. – 10th ed., transcript and additional. – L. : Chemistry, 1987. – P. 529.

УДК 620.197.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ЭМАЛИ ЭП-124 ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ, СООРУЖЕНИЙ И ОБОРУДОВАНИЙ БУРИЛЬНЫХ УСТАНОВОК

●●●●●

USE OF ORGANIC COMPOUNDS AS ADDITIVES TO ENAMEL EP-124 TO PROTECT METAL STRUCTURES, STRUCTURES AND EQUIPMENT OF DRILLING RIGS

Исмаилова Нафиса Анваровна
Филиал Российского Государственного университета (НИУ) нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Ташкенте
nafis_6868@mail.ru

Арсланов Шарафутдин Султанович
доктор химических наук, профессор,
заместитель заведующего отделения «Общая химия и химия нефти газа»,
Филиал Российского Государственного университета (НИУ) нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Ташкенте

Тураев Бахтияр Товбаевич
кандидат химических наук,
доцент отделения «Общая химия и химия нефти газа»,
Филиал Российского Государственного университета (НИУ) нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Ташкенте

Аннотация. В данной работе рассмотрено влияние органических соединений на защитные свойства эмали ЭП-124 используемые для защиты металлических конструкций и сооружений бурильных установок от коррозии. Приведены полученные результаты исследований. Показано, что органические соединение кратоновый альдегид и каптакс введенный с состав эмали увеличивает срок службы покрытий в 1,5–2,0 раза.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, органические соединения, лакокрасочное покрытие, агрессивные вещество, атмосферная коррозия, пленкообразуюшие, электродные процессы, α,α[1]-дипиридил.

Ismailova Nafisa Anvarovna
Branch of the Gubkin Russian State University (NIU) of Oil and Gas in Tashkent
nafis_6868@mail.ru

Arslanov Sharafutdin Sultanovich
doctor of chemical sciences, professor,
Deputy Head of the General Chemistry and Petroleum Chemistry of Gas Division,
Branch of the Gubkin Russian State University (NIU) of Oil and Gas in Tashkent

Turaev Bakhtiyar Tovbaevich
PhD in chemistry,
assistant professor in the General Chemistry and Petroleum Chemistry of Gas,
Branch of the Gubkin Russian State University (NIU) of Oil and Gas in Tashkent

Annotation. In this paper the influence of organic compounds on protective properties of EF-124 enamel used for protection of metal structures and structures of drilling rigs against corrosion is considered. The obtained research results are given. It is shown that organic compound craton aldehyde and captax introduced with enamel composition increases service life of coatings by 1,5-2,0 times.

Keywords: corrosion inhibitors, organic compounds, paintwork coating, aggressive substance, atmospheric corrosion, film-forming, electrode processes, α,α1-dipyridyl

Атмосферная коррозия являются наиболее распространенными, поскольку основная масса металлических конструкций и сооружений эксплуатируются в открытых атмосферных условиях.

Одним из методов защиты металлов от влажной атмосферной коррозии является использование лакокрасочных покрытий. Но лакокрасочные материалы иногда недостаточно эффективно защищает металлов от агрессивной атмосферной коррозии. Применение органических соединений в качестве ингибиторов коррозии позволяет, увеличит срок службы лакокрасочных материалов [1].

При кажущейся простоты использование ингибиторов в качестве добавок к лакокрасочным материалам ее реализация сопряжена со значительными трудностями. Объясняется это тем, что ингибиторы, взаимодействуя с пленкообразующими могут терять свои защитные свойства. Кроме того, при введении ингибиторов в такие многофункциональные системы, как лакокрасочный материал, их продукты взаимодействия, могут отличаться агрессивными, а не защитными свойствами по отношению к металлу, что требует всестороннего исследования [2].

В связи с этим целью данной работы, является:

1. Разработка ингибиторов коррозии для лакокрасочного покрытия ЭП-124 используемые для защиты металлических конструкций и оборудований эксплуатируемых в агрессивных атмосферных условиях в нефтегазовой промышленности.

2. Определить влияние азот, углерод и сероводородсодержащих минерализованных вод и других факторов на коррозию и коррозионно-механическое разрушение сталей Ст.3, Ст.10.

3. Выявить защитное действие органических соединений, промышленных ингибиторов ПКУ и И-1-А на эпоксидной покрытий эмали ЭВ-124 используемые для защиты металлов Ст.3, Ст.10 от коррозии.

4. Изучить технологичность и механизм действия разработанных ингибиторов путем определения их адсорбции на стали, влияния на кинетику парциальных электродных процессов.

Коррозионные испытание проводили по общепринятой методике в специальных сосудах емкостью 200 мл по потерям массы образца и электрохимическим способом [3]. Исследование проводили в 20 %-ном водном растворе содержащей HNO_3, H_2CO_3 и H_2SO_4 насыщенным SO_2, H_2S. Добавки кратоновый альдегид (КА), каптакс, ингибиторы коррозии ПКУ и И-1-А ввели в состав эмали ЭП-124 в количестве по 1,0 масс. % каждое. Испытание проводили в образцах из углеродистой стали Ст.3 и Ст.10 размером 20 х 50 х 2 мм покрытой лакокрасочным материалом. Покрытой ингибированной и не ингибированной эмалью ЭП-124 помещали в сосуды и определяли время до начало выхода в раствор ионов железо с использование α,α^1-дипиридила [4]. Одновременно проводили определение скорость коррозии по потерям массы образцов. Для этого образцы через определенное время извлекали из агрессивной среды, удаляли лакокрасочное покрытие растворителем Р-4, промывали водой, удаляли шлам резинкой, обезжиривали образцы ацетоном, осушили фильтровальной бумагой и взвешивали в аналитических весах с точностью 0,001 гр. Вычисляли скорость коррозии (ρ) по формуле (1)

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2\cdot\text{час}, \qquad (1)$$

где m_1, m_0 – масса образца до и после опыта; S – площадь образца, м^2; τ – время опыта, час.

Защитное действия (Z) определяли по формуле (2)

$$Z = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_1} \cdot 100, \ \%, \qquad (2)$$

где ρ_1, ρ_0 – скорость коррозии в отсутствие и в присутствие ингибитора в покрытии соответственно.

Проводили также и визуальное наблюдение за изменением поверхности образцов после снятии покрытий.

Визуальное наблюдение за состоянием поверхности образцов после снятия покрытой показало, что поверхность образцов из стали Ст.3 покрывается темными пятнами. Поверхность стали Ст.10 остается неизменной, за исключением появлений в отдельных местах крапинок светло-коричневого цвета.

Из данных экспериментов, проведенных по выходу ионов железо в раствор, следует, что коррозия углеродистой стали протекает в 2,0 ÷ 2,5 раза быстрее, чем Ст.10 (табл. 1).

Таблица 1 – Время выхода ионов железо в раствор HNO_3+ H_2CO_3+H_2SO_4

№ п.п.	Добавки к эмали ЭП-124	Время до начало коррозии, сутки	
		Сталь Ст.3	Сталь Ст.10
1	Без добавки	24	32
2.	КА	47	59
3.	И-1-А	38	42
4.	ПКУ	37	40
5.	Каптакс	48	61

Из исследованных органических соединений КА и каптакса в качестве добавок к эмали ЭП-124 защищает металл в 2,1 ÷ 2,5 раза, чем без добавок. Промышленные ингибиторы И-1-А и ПКУ увеличивают защитные свойства покрытий не значительно.

Таблица 2 – Влияние добавок на скорость коррозии

№ п.п.	Добавки к эмали ЭП-124	Скорость коррозии ρ, г/м^2·час		Защитный эффект Z, %	
		Сталь Ст.3	Сталь Ст.10	Сталь Ст.3	Сталь Ст.10
1	Без добавки	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$	–	–
2.	КА	$4{,}7\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$	76	89
3.	И-1-А	$1{,}3\cdot10^{-1}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	35	57
4.	ПКУ	$1{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	40	61
5.	Каптакс	$5{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-3}$	84	91

Из таблицы 2 видно, что КА увеличивает защитный свойства эмали ЭП-124 в 70 ÷ 89 %, чем эмаль без добавок. И-1-А, ПКУ не проявляет ингибирующее действие. Во всех случаях защитное свойства эмали усиливается в присутствии стали Ст.10. Поскольку сталь Ст.10 является более коррозионно устойчивым металлом в исследованных средах, дальнейшее исследование проводили в стали Ст.3.

Электрохимические методы исследование проводили на пластинках стали Ст3. Органические соединения КА и каптакс вводили в состав эмали в количестве 1,0 масс. % в каждый. Для исследования готовили водный раствор содержащей HNO_3, H_2CO_3, H_2SO_4 из расчета 20 масс. % и насыщенным SO_2, H_2S.

Перед использованием поверхность пластинки очищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном и высушили с помощью фильтровальной бумагой. Затем наносили ингибированной эмали на поверхности стали в 4 слоя (общая толщина покрытий составляло ~100 мкм) [4]. Каждый слой покрытия сушили в течение 1 часа и измеряли изменение электродных потенциалов во времени на иономере ЭП-124 (табл. 3). В качестве стандартного электрода использовали хлорсеребряный электрод.

Таблица 3 – Влияние потенциала электрода φ(мВ) от толщины покрытия h (мкм) из эмали ЭП-124 в электролите содержащей $HNO_3 + H_2CO_3 + H_2SO_4$

№ п.п.	Добавки к эмали ЭП-124	h	φ	h	φ	h	φ	h	φ
1.	Без добавки	25	–150	50	–85	74	40	100	80
2.	КА	25	–120	50	–79	75	45	100	85
3.	И-1-А	25	–135	50	–80	75	40	100	80
4.	ПКУ	25	–135	50	–80	75	40	100	80
5.	Каптакс	25	–130	50	–80	75	40	100	85

Потенциал электрода из стали Ст3 без покрытия в растворе составляет 265 ÷ 270 мВ водородной шкале. Наличие покрытия, введение в состав покрытия ингибиторов и увеличение толщины покрытия приводит к резкому снижению потенциала электрода в положительную сторону (табл. 4). При толщине покрытия эмали более 50 мкм и более потенциал становится положительным. Потенциал электрода с покрытием смещается во времени в сторону отрицательных значений и при достижении определенного времени становится равным потенциалу электрода без покрытия (φ = 265 ÷ 270 мВ).

Время достижения величины электродного потенциала до значение в отсутствие покрытия зависит от состава, наличие и природных добавок и эмали может принято как критерии оценок эффективности добавок (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние добавок на время τ (час) достижения величины потенциалов электрода φ (мВ) из стали Ст3 с покрытием до значения в отсутствие покрытия в растворе $HNO_3 + H_2CO_3 + H_2SO_4 + SO_2 + H_2S$

№ п.п.	Добавки к эмали ЭП-124	Электролит содержащей $HNO_3 + H_2CO_3 + H_2SO_4 + SO_2 + H_2S$	
		τ, час	φ, мВ
1.	Без добавок	118	-270
2.	КА	198	-268
3.	И-1-А	170	-267
4.	ПКУ	165	-268
5.	Каптакс	218	-267

Как видно из таблицы 4, что электродный потенциал покрытий без добавок составляет 118 часов. Введение в состав покрытий добавок увеличивает время достижения электродного потенциала до исходного состояния 165 ÷ 218 часов, что указывает, ингибиторы увеличивают срок службы покрытий в 1,3 ÷ 1,5 раза, чем покрытия без добавок.

Литература:

1. Колотыркин Я.М. Коррозия металлов. – М. : Металлургия, 2005.
2. Ливчак И.Ф. Охрана окружающей среды. – М. : Стройиздат, 2008.
3. Юхневия Р. Техника борьбы с коррозией / Пер. с польского. – Л. : Химия, 1990.
4. Бургер М. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М. : Мир, 1975.

References:

1. Kolotyrkin Ya.M. Corrosion of metals. – M. : Metallurgy, 2005.
2. Livchak I.F. Environment protection. – M. : Stroyizdat, 2008.
3. Yuhneviy R. Technology of corrosion control / Translation from Polish. – L. : Chemistry, 1990.
4. Burger M. Organic reagents in inorganic analysis. – M. : World, 1975.

УДК 598.48.54

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ПРИСАДКИ НА БАЗЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

●●●●●

DEVELOPMENT EFFICIENT ADDITIVE ON BASE LOCAL RESOURCE

Камалова Дилноза Мирфазиловна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Исламова Зульфия Камилджановна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан

Рахимбабаева Мархамат Шакировна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В работе показана возможность синтеза новых смазочных материалов для смазывания на базе локального плавания до ресурса. Показана возможность практического применения полимерной добавки.

Ключевые слова: добавка, полимер, смазывающее вещество, поликонденсация, депрессор, сырье, ресурсы, коллоидная характеристика, молекулярно-массовое распределение.

Kamalova Dilnoza Mirfazilovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Islamova Zulfiya Kamiljanovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Rakhimbabaeva Markhamat Shakirovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Annotation. Possibility of the syntheses new lubrications material are shown In work to lubrificant on base local swam to resource. Possibility of the practical application polymeric additive are Shown.

Keywords: additive, polymer, lubrificant, polycondensationя, depressor, raw material recurs, colloidal characteristic, molecular-mass distribution.

The Conditions of the work lubricating oil in modern engine and mechanism become so tense that oil butters in clean type regardless of quality source cheese and methods of its conversion can not provide their normal work [1].

Entering the functional groups or chemical element in different organic join, used as additive to butter, allows to raise efficiency of the action of these join toward improvement that or other characteristic lubricating oil. So studies in the field of syntheses additive, containing in its composition different functional groups, has important importance with stand point of the reception multifunctional additive to butter [2]. For the reason syntheses depressor additive us were organized studies on introduction to molecule olygomers α,γ-dichlorgydringlycerin phosphor containing fragment and development to technologies of the reception phosphor containing additive on base α,γ-dichlorgydringlycerin with phosphor containing join, got on base phosphorits of a Central Kyzylkums [3].

From literature known that study of the regularities joint polycondensation galoid containing monomer and phosphor containing join attracts all greater attention of the researchers due to possibility of the creation on their base olygomers with given characteristic. On the other hand, study of the kinetics and mechanism of the interaction digaloids with said join will vastly increase our knowledge's in the field of inconvertible polycondensationing processes, and we consider that these studies promote, filling available in this area gap. The Last and shoos the necessaries to research the behavior phosphor containing join, after careful peelings in reaction polycondensation with digaloidalkil, contain in its structure two negative centers (α, γ-dichlorgydringlycerin) to achieve the hithemoleculling an additive on base of the products these reaction. The Process polycondensation phosphor containing component with α,γ-dichlorgydringlycerin conducted as en masse, so and in ambience of the different organic solvents. The Regularities polycondensation phosphor containing component (FCC) with α, γ-dichlorgydringlycerin studied at ekvimoling correlations source component in interval of the temperature 333-373 K for 300 minutes. To flow process polycondensation checked potensometric titring acid groups. Since change brought to viscosity and separation of the sodium chloride are a direct result of the described processes, that quantitative estimation two these factor and have served the method of the determination to velocities polycondensation DHG and FCC.

As can be seen from got given dependency amount selected as a result polycondensation DHG and FCC sodium chloride from length of the reactions has S-figurative type. At period from 60 before 150 mines occurs the intensive separation NaCI, characterizing high velocity to reactions polycondensationи. Approximately through 160–245 mines (depending on the temperature) separation NaCI stops, reaching 65–80 % from theoretical. Such a regularity is confirmed at description of the process polycondensation DHG:FCC on change brought viscosity of the system and on result of importance's of the acid number of the products polycondensation.

In studied interval of the temperature (343-363К) – a most velocity to reactions exists under 363 К. Processing experimental data by method least square has shown that kinetic curves to the best advantage in coordinate from R = 0,8 before completion of the reactions. This has allowed doing the conclusion that in all studied events kinetic given are better described by equation of the second order. On the grounds of warm-up dependency of the process polycondensation is determined its energy to activations, which forms 31,9 кdj/moll. It Is Installed that modified designed additive of lubrificant not subject to sinereris, is herewith revealed that fillers (for instance, graphite) also raise the colloidal stability of lubricant. The Chemical stability of lubrificant defined the oxidation an them in bomb under pressure of the oxygen (8 atm) under 100 ^{o}C or bore the in special ditch in thermostats under raised to temperature. About stabilities judged on amount of the absorbed oxygen, at time and on growth acid number lubrificant.

It Is Installed that introduction designed additive in composition of lubrificant brings about reduction of water, in consequence of gidrofiling compositions that also reduces the corrosion of the metallic parts mechanism.

Viscosity of plastic lubricant measured on automatic capillary viscozimetr, since she defines the possibility of their leading-in in mechanisms of the start the machines, as well as loss to powers on friction. Particularly, it is important to know viscosity of lubrificant under low temperature. Under constant temperature viscosity it changes depending on velocities of the deformation of lubrificant. Usually in standard on lubrificant is specified greatly possible importance of viscosity under one or another low temperature and velocities to deformation. The Limit to toughness on shifts this minimum voltage of the shift, causing destruction of the structured framework of plastic lubrificant and transitions it to viscous current. This factor measured on capillary plastometr-K2.

For the reason production more qualitative goods oils on Alty-Aryks production Fergana oil referenirer plant was perfected lubrificant production technology, modified designed additive. Work on production modified oils and solider was realized in chemical laboratory (ChL-1) Alty-Aryks production FROP.

It is installed that physic-chemical features modified additive oils hang from structure hydrocarbon, falling into their composition. They are determined by method IR-spectrum, which results are indicative of that that there are unsaturated paraffin join in composition of the diesel oil that explains low density and viscosity given diesel oil.

Us are revealed that on factor of density, cinematic and dynamic viscosity modified fuel be up to quality GOST. It Is Installed that when functioning in mechanical transmissions (in gearbox, in leading bridge) modified designed additive industrial butters show all quality, inherent transmissions butter, answering modern requirements.

Together with that, they provide also work micromechanics box of the issues without vibration, slippages and sticking disk tractions. The Last, is an essential advantage phosphor-containing additive before industrial additive of the mark «Ferad» and EFO. Thereby, we are designed new polyphunktional phosphopolyols, which can be applying as additives to oils material. Since, applicable at present in industry of the additive wedding from-beyond the frontier, they hard obtenium, toxic and roads.

Литература:

1. Черножуков С.Н. Добавки и смазывающие вещества. – М. : Химия, 1999.
2. Спицын А.Д., Санин И.К. Присадочные материалы. – М. : Химия, 1998.
3. Махманов Д.М. : Автореф. диссе. … канд. техн. наук. – Ташкент : ТашХТИ, 2011. – 23 с.

References:

1. Chernozhukov S.N. Additives and lubricants. – M. : Chemistry, 1999.
2. Spitsyn A.D., Sanin I.K. Additive materials. – M. : Chemistry, 1998.
3. Makhmanov D.M. : Autoref.... Cand. of Sciences. – Tashkent : Tashkhti, 2011. – 23 p.

УДК 622.02

НОВЫЕ ДОБАВКИ К БУРОВЫМ РАСТВОРАМ ИЗ ОТХОДОВ

●●●●●

NEW WASTE DRILLING ADDITIVES

Камалова Дилноза Мирфазиловна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Исламова Зульфия Камилджановна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан

Рахимбабаева Мархамат Шакировна
старший преподаватель кафедры «Геодезия и кадастр»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты исследования возможности создания новых добавок к буровым растворам, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. У водных растворов добавок относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для добавок она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната.

Ключевые слова: полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, вязкость, плотность.

Kamalova Dilnoza Mirfazilovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Islamova Zulfiya Kamiljanovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Rakhimbabaeva Markhamat Shakirovna
Senior lecturer of the department
«Geodeziyz and kadastr»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Annotation. In article are brought results of the study possibility new adding is synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. Beside water solution relative viscosity powerfully grows with increase the concentrations; anomaly to viscosity exists already in the field of powerfully diluted solution moreover for she denominated strong, than for lignin and lignosulphonat.

Keywords: polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, viscosity, density.

Практика показывает, что одним из определяющих факторов, влияющих на процесс качественного вскрытия продуктивного пласта, является тип бурового раствора. Во многих случаях предпочтение отдают такому типу раствора, который обладает комплексом технологических свойств, необходимых для успешного бурения и вскрытия вертикальными и особенно горизонтальными скважинами.

В настоящее время известно множество органических и синтетических реагентов для стабилизации технологических свойств буровых растворов. Однако лишь немногие из них эффективны при действии температуры и солевой агрессии. Многие типы буровых растворов, имея высокую вязкость и сильное динамическое напряжение сдвига, плохо очищают забой. Изучение литературных источников показывает, что существует множество химических реагентов для обработки буровых растворов и составов на их основе. Многие уже не выпускаются либо выпускаются за пределами Узбекистана. Реагенты, которые имеются в нашей республике, не дают желаемого эффекта при приготовлении бурового раствора на сильноминерализованной пластовой воде, добываемой на территории Устюртской нефтегазоносной области. Следовательно, вопрос о разработке составов буровых растворов на основе новых, доступных, дешевых реагентов продолжает оставаться актуальным.

В свете вышесказанного, в настоящее время в нефтегазовой отрасли нашей республики остро стоит проблема создания новых, высокоэффективных и доступных буровых растворов, т.к. применяющиеся буровые растворы являются труднодоступными, дорогими, многокомпонентными, и в некоторых случаях токсичными и вредными для экосистемы окружающей среды в целом.

Для решения этой проблемы и поставленной задачи нами были разработаны новые стабилизаторы буровых растворов на основе отходов химической и пищевой промышленности Республики Узбекистан.

В свете вышесказанного, в мире является наиболее актуальным применение стабилизаторов на основе синтетических олигомеров для улучшения реологических свойств буровых растворов и регулирования структурообразования композиционных материалов.

В Республике Узбекистан, одной из важнейших проблем в области химических добавок для буровых растворов является поиск новых органических добавок, повышающих вязкость, реологические свойства и стойкость к воздействию агрессивных флюидов, а также агрессивным средам.

В бурении нефтегазовых скважин для регулирования процессов бурения и реологических свойств концентрированных суспензий применяют стабилизаторы – органические химические добавки, позволяющие целенаправленно изменять подвижность сырьевых смесей и свойства буровых растворов. Поиск новых эффективных добавок, позволяющих модифицировать поверхность раздела фаз и изменять реологические свойства дисперсий, является актуальной задачей.

К особым свойствам поверхностно-активных веществ – стабилизаторов относится возможность стабилизации дисперсий и эмульсий за счет адсорбции гидрофильных макромолекул на границе раздела фаз, предотвращающей агрегирование частиц; влияние на реологию растворов и дисперсий; способность образовывать физические гели; возможность вызывать агрегирование частиц в устойчивых дисперсных системах для облегчения разделения жидкой и твердой фазы; модификация свойств поверхности, при адсорбции на них частиц для обеспечения смачиваемости; солюбилизации гидрофобных веществ.

Целью проводимых нами исследовании является разработка технологии получения органических стабилизаторов на основе местного сырья и совершенствование с их помощью технологии производства буровых растворов.

Для достижения поставленной цели нами выполнены следующие задачи:

– разработка способов получения новых высокоэффективных стабилизаторов на основе местных сырьевых ресурсов, определить оптимальные условия их синтеза;

– изучение строения и физико-химических свойств стабилизаторов;

– исследование влияния стабилизаторов на физико-механические свойства водных минеральных суспензий;

– исследование влияния полученной добавки на физико-механические свойства буровых растворов;

– разработка и внедрение технологии синтеза стабилизаторов на основе местных сырьевых ресурсов.

На основе проведенных научных исследований предложена технология производства стабилизаторов на основе отходов и местных вторичных ресурсов.

Теоретическая значимость полученных результатов исследования заключается в выявлении способа получения высокоэффективных стабилизаторов на основе гидролизованного полиакрилонитрила, полисахаридов и крахмала, предложены оптимальные условия синтеза, выявлена закономерность повышения модифицирующей активности стабилизаторов, что может быть использовано при получении новых стабилизирующих добавок. Кроме того, разработанные стабилизаторы могут быть применены эффективные модификаторы гипсовых отделочных материалов, а также при производстве легковесных гипсокартонных плит.

Практическая значимость работы состоит в том, что выявлено получение стабилизаторов, которые могут быть использованы для регулирования реологических свойств буровых растворов, как модификаторы минеральных суспензий, закрепители подвижных песков и почвогрунтов.

По результатам исследований по получению стабилизаторов на основе местных сырьевых ресурсов и совершенствование технологии применения их для стабилизации буровых растворов и гипсовых композиции, закрепления подвижных песков и почвогрунтов рекомендованы к широкомасштабному внедрению на предприятиях НХК «Узбекнефтегаз», агрофермерских хозяйствах Приаралья, республики Каракалпакистан.

УДК 541.64; 542.86; 543.944; 544; 677.014; 678

БРОМИРОВАНИЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ПЕКОВЫХ ВОЛОКОН

●●●●●

THE BROMINATION OF GRAPHITE PITCH-BASED FIBERS

Клименко Инна Валерьевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Институт биохимической физики Российской академии наук
inna@deom.chph.ras.ru

Журавлева Татьяна Стахиевна
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
Институт биохимической физики Российской академии наук,
zhur@deom.chph.ras.ru

Аннотация. В работе проведен анализ состояния производства углеродных волокнистых материалов, в том числе углеродных волокон на основе пека. В целях улучшения электрических характеристик отечественных пековых углеродных волокон предложен способ бромирования углеродных волокон в газовой фазе. Исследованы структура, электрическая проводимость в температурном диапазоне 10–300 К и данные спектроскопии комбинационного рассеяния света полученных бромированных пековых волокон. Результаты объясняются структурными изменениями, происходящими в волокне во время процесса бромирования.

Ключевые слова: углеродные волокна на основе пека, бромирование, физико-химические свойства.

Klimenko Inna Valerievna
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Institute of Biochemical Physics of
the Russian Academy of Sciences
inna@deom.chph.ras.ru

Churavleva Tatiana Stahievna
Doctor of Physical and Mathematical
Sciences, Chief Scientist,
Institute of Biochemical Physics of
the Russian Academy of Sciences,
zhur@deom.chph.ras.ru

Annotation. The paper analyzes the data on the state of production of carbon fiber materials, including pitch-based carbon fibers. In order to improve the electrical characteristics of domestic pitch carbon fibers, a method for the bromination of carbon fibers in the gas phase is proposed. The structure, electrical conductivity in the temperature range of 10–300 K, and Raman spectroscopy data of the obtained brominated pitch fibers were studied. The results are explained by structural changes occurring in the fiber during the bromination process.

Keywords: pitch-based carbon fibers, bromination, physic-chemical properties.

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) благодаря их уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение в различных областях, в том числе машиностроении, электротехнической и химической промышленностях, в производстве авиационной и ракетной техник, спортивного инвентаря и товаров медицинского и бытового назначения и т.д. Такой широкий спектр применения УВМ объясняется их высокими прочностными характеристиками, возможностью получения различных текстильных форм, стойкостью при высоких температурах и в агрессивных средах, малым удельным весом, высокой тепло- и электропроводностью.

Традиционными видами сырья для производства УВМ являются полиакрилонитрил, гидратцеллюлоза и пек из продуктов переработки каменного угля и нефти. В Российской Федерации УВМ производят ОАО «НПК «Химпроминжиниринг» (г. Москва), ООО «Аргон» и ООО «Балаково Карбон Продакшн» (Саратовская область, г. Балаково), ООО «Композит-Волокно» (г. Саратов), ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (г. Челябинск), ООО СНВ (г. Саратов), «Алабуга-волокно» (ХК «Композит», Татарстан), АО «Препрег-СКМ» (в т.ч. Препрег-Дубна) (г. Москва), ООО «Порше современные материалы» (Калужская обл.) и т.д. Однако основными видами сырья для получения УВМ на данных производствах является полиакрилонитрил и гидратцеллюлоза. При этом количество производимого углеродного волокна составляет менее 1 % от мирового производства УВМ (~ 400 тонн) [1, 2]

Следует заметить, что в Российской Федерации нет действующих промышленных установок для получения нефтяных пеков, хотя в мировом масштабе доля пекового сырья в производстве УВМ составляет 30 % [1]. Производство каменноугольного пека также неуклонно сокращается. Это связано с большой вредностью технологического процесса, отсутствием оборудования, способного минимизировать вредные выбросы пеко-коксовых заводов в атмосферу, и т.д. Между тем большим преимуществом использования пеков в качестве сырья для производства УВМ является их низкая стоимость и высокое содержание углерода, и, как следствие, большой выход конечного продукта. При этом нефтяные пеки по сравнению с каменноугольными обладают рядом достоинств, в том числе меньшей канцерогенностью и высокой реакционной способностью в термохимических процессах [3, 4].

В настоящее время углеродные волокна из нефтяных пеков получают в Японии, США и некоторых других странах. В России пековое волокно производят очень небольшими опытными партиями, однако имеются значительные предпосылки для создания промышленного производства пековых уг-

лерродных волокон, а именно, огромные сырьевые ресурсы, производственные мощности нефтехимических предприятий, большой научный потенциал [1]. В последние годы работы по исследованию свойств углеродных волокнистых материалов, в том числе пековых волокон, возобновляются и ведутся в основном по трем направлениям. Это исследование различных физико-химических свойств новых УВМ и установление их связи со структурой с целью расширения областей применения, поиск путей снижения стоимости УВМ и использование УВМ в различных композиционных материалах, в том числе в углепластиках, где в качестве связующего применяются разнообразные термореактивные синтетические смолы и термопласты [2].

Современный уровень знаний позволяет сегодня получать материалы, в том числе композиты и углепластики, обладающие заданными свойствами. Однако комплекс получаемых характеристик все же недостаточно широк. Благодаря использованию углеродных волокон (УВ) в проводящих композиционных материалах особое внимание уделяется снижению электрического сопротивления волокон. Одним из таких способов является бромирование УВ в газовой фазе. При этом, исследование механизма бромирования важно для полного понимания процесса бромирования на микроуровне.

В настоящей работе приведены данные по бромированию в течение 2–144 часов отечественных графитированных пековых волокон, а также представлены результаты исследования с помощью различных методов (измерение темновой проводимости в диапазоне температур 10–300 К, рентгенографический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) в спектральной области 100–3200 см$^{-1}$) исходных и бромированных волокон. Графитированные пековые углеродные волокна (УВ) были выбраны для проведения эксперимента благодаря их уникальному сочетанию механических, электрофизических и тепловых свойств, возможности получения различных текстильных форм. Эти волокна относятся к классу электропроводящих химических волокон и для них характерны большие значения удельных прочностных и упругих форм и хорошая электропроводность.

Процесс бромирования пекового моноволокна был проведен при комнатной температуре в небольшом стеклянном сосуде, наполненном газообразным бромом. Диаметр исходных волокон составлял ~ 10мкм. Волокна выдерживали в сосуде в течение 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144 часов. Далее после десорбции избыточного брома в течение 3 суток в вытяжном шкафу образцы перед проведением электрических измерений и определением веса выдерживали под вакуумом в течение 3 суток.

Электрические измерения проводили в криостате марки ROK-300 фирмы «Leybold» с использованием моста постоянного тока 33009 в температурном диапазоне 10–300 К под вакуумом. Измерение электропроводности проводилось на моноволокнах, которые укрепляли на подложке из ситала с напыленными электродами из Cu. Электрические контакты были изготовлены при помощи серебряной пасты SILVER DAG. Вес исходных и бромированных моноволокон определялся с использованием весов марки AD-4 фирмы «PerkinElmer».

Спектры КРС моноволокон регистрировались с использованием спектрометра T640000 фирмы «Jobin Yvon» с двойным монохроматором и охлаждаемым приемником. Источником излучения служил аргоновый лазер с λ = 458 нм, размер пятна был менее 2 мкм. Все спектры КРС были записаны при мощности лазера 1,5 мВт. Анализ спектров КРС исходных и бромированных волокон выполнен с помощью программного пакета Origin 7.

Структурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-1,5» с модифицированной коллимацией на CuK_L-излучении. Излучение CuK_L отфильтровывалось никелевой пластиной толщиной 3 мм. Напряжение на трубке составляло 33 кВ, анодный ток – 27 мА. Использовался сцинтилляционный счетчик с амплитудным дискриминатором. Разрешающая способность дифрактометра повышалась с использованием четырехщелевой системы 0,5 × 1,0 × 0,5 × 2,0 мм.

В результате эксперимента было выявлено, что в течение первых ≈ 30 часов происходило увеличение веса пекового моноволокна (рис. 1). Дальнейшая обработка бромом до 96 часов практически не влияла на изменение веса. Максимальное увеличение составило 22 %. При бромировании свыше 96 часов вес пекового волокна увеличился на 55 % по сравнению с исходным значением. Диаметр волокна при бромировании в течение 96 часов также увеличился с 10 мкм до 12 мкм, что учитывалось при расчете значений удельного электрического сопротивления.

Согласно данным рентгенографического анализа, возрастание значений d_{002} при увеличении времени бромирования отражает некоторое разуплотнение графитовой структуры пекового волокна и уменьшение степени графитации. На дифрактограммах фиксируется усиление фона некогерентного рассеяния и появление диффузных областей с d ≈3,4 Å, которые, вероятно, соответствуют комплексу с переносом заряда, то есть интеркалированному углероду. В дальнейшем, при увеличении времени бромирования, интенсивность данной фазы уменьшается, но появляются рефлексы с d = 4,23 и 2,75 Å, которые, вероятно, соответствовуют появлению и интенсивному образованию химической связи C – Br.

Что касается электрических свойств волокон, то исходные пековые волокна имели величину удельного электрического сопротивления 1,19 мОм·см. В течение первых ≈30 часов бромирования отмечалось резкое уменьшение (в 7 раз) удельного электрического сопротивления до значений 0,17 мОм·см с после-

дующим выходом на плато до 96 часов бромирования. При обработке в атмосфере брома свыше 96 часов происходило увеличение сопротивления волокна (значение удельного электрического сопротивления при 144 часах бромирования составляет 0,35 мОм·см). Температурные зависимости (10–300 К) удельного электрического сопротивления бромированных волокон (рис. 2) показали увеличение удельного электрического сопротивления в интервале температур 10–270 К с уменьшением температуры. Для образцов с 24–96 часовой обработкой это увеличение сопротивления мало, а для образцов с 120–144 часовой обработкой наблюдался значительный рост сопротивления с понижением температуры.

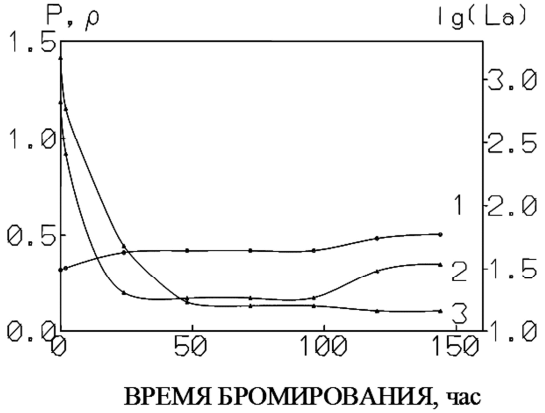


Рисунок 1 – Динамика изменения веса единицы длины волокна P в г/см (1), удельного электрического сопротивления ρ в Ом·см (2) и размера кристаллитов L_a в Å (3) бромированных пековых УВ в зависимости от времени бромирования t_{Br} при комнатной температуре

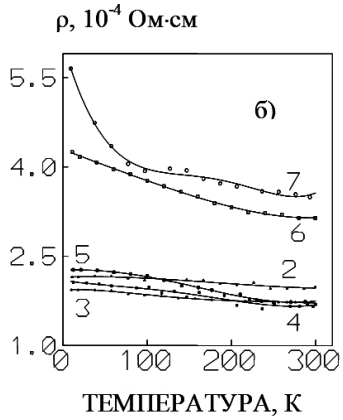


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления исходного и бромированных в течение разного времени УВ (экспериментальные данные – точки, математическая обработка – сплошная линия): а): 1 – исходное волокно; б): 2 – 24 часа, 3 – 48 часов, 4 – 72 часа, 5 – 96 часов, 6 – 120 часов, 7 – 144 часа

Спектры КРС для исходных и бромированных в течение 48 часов волокон приведены на рисунке 3а и 3б, соответственно. Из спектров видно, что что введение брома в пековое волокно вызывает значительные изменения в спектре КРС: происходит уширение основных линий 1582 см$^{-1}$ (связана с активной КР-модой E_{2g2}) и 2740 см$^{-1}$ (соответствует пику 2730 см$^{-1}$ в спектре второго порядка чистого графита), возрастают интенсивности линий 1360–1400 см$^{-1}$ (по аналогии с графитом обычно приписываемые мелкокристаллической и аморфной фазам), и 2480 см$^{-1}$, появляются новые линии в областях около ~ 242, 500, 700, 1600–2000 и 3000 см$^{-1}$.

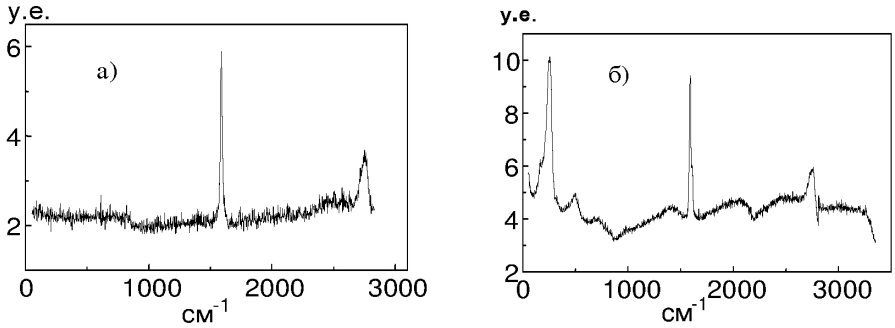


Рисунок 3 – Спектр КРС исходного(а) и бромированного в течение 48 ч (б) УВ на основе пека

Высокочастотная неразрешенная линия 1600 см$^{-1}$ появляется в спектре КРС уже при 2-часовом бромировании. Она обусловлена колебаниями связи C = C в приграничном к брому слою волокон. Появление колебаний в области 242 см$^{-1}$ является характерным признаком интеркалированного в графит брома. Эти колебания приписывают валентным колебаниям анионов брома Br_3^- и Br_5^-. В нашем случае анионы брома могли появиться в графитовой структуре только из-за переноса заряда (электрона) с графитовых слоев, граничащих с бромом.

Таким образом, были установлены три области бромирования, границы которых обозначены характерными временами 30 и 96 часов. В первой области, до 30 часов, происходит сильное, в 7 раз, уменьшение удельного электрического сопротивления до величины $1{,}7\cdot10^{-4}$ Ом·см. Оно обусловлено процессами окисления углеродного материала в ходе реакции (1)

$$2C + 3Br_2 = 2Br_3^- + 2C^+, \quad (1)$$

в результате которой на микрокристаллах графитовой сетки (С в формуле), расположенных рядом с парой анионов брома, обнаруживается недостаток двух электронов или появляются две «дырки». При большом количестве Br_3^- в углеродном материале появляется квазиметаллическая область, в которой много «дырок» находятся в кулоновском поле большого числа анионов Br_3^-. С ростом объема квазиметаллической фазы связано уменьшение сопротивления при увеличении времени бромирования УВ. Замедление процесса металлизации УВ и выход сопротивления на плато обусловлен тем, что диффузия брома через окисленную поверхность становится затруднительной, и бром перестает проникать в УВ. При длительном бромировании происходят структурные изменения в волокне: бром в виде Br_2, Br_3^-, Br_5^- может проникать в кристаллиты графитовой сетки, раздвигать графитоподобные слои и нарушать связь между этими слоями. После 96 часов бромирования из-за нарушений структуры волокно опять становится способным принимать бром. Однако структурные нарушения оказывают большое воздействие на сопротивление, и оно теперь только растет на третьем временном участке бромирования: от 96 до 120 часов.

Результаты экспериментальных исследований показали эффективность применения газообразного брома для снижения электрического сопротивления пековых УВ. Данные свойства бромированного пекового углеродного волокна и самого процесса бромирования носят общий характер и будут полезны при решении проблемы получения неметаллических волокон, обладающих высокой проводимостью.

Литература:

1. Состояние и перспективы производства и потребления углеродных волокон из нефтяных пеков / А.Т. Мухамерзянов [и др.] // Вестник Башкирского Университета. – 2015. – Т.20. – № 4. – С. 1218–1222.

2. Ким С. Сырье композиты углеволокно // The Chemical Journal. – 2014. – № 10. – С. 64–72. – URL : http://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014_10_63-73_PLAST-Syre.pdf

3. Применение метода компаундирования для производства связующих материалов для алюминиевой промышленности / О.И. Дошлов [и др.] // Известия ВУЗОВ. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – № 2 (7). – С. 31–41.

4. Перспективы производства и применения НСД при получении металлургического кокса из шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей / Д.Ф. Варфоломеев [и др.]. – М. : ЦНИИТ-Энефтехим, 1990. – С. 40.

References:

1. State and prospects of production and consumption of the carbon fibers from the oil pockets / A.T. Mukhamerzyanov [et al.] // Vestnik of Bashkir University. – 2015. – V. 20. – № 4. – P. 1218–1222.

2. Kim S. Raw carbon fiber composites // The Chemical Journal. – 2014. – № 10. – P. 64–72. – URL : http://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014_10_63-73_PLAST-Syre.pdf

3. Application of the compounding method for production of the binding materials for the aluminum industry / O.I. Doshlov [et al.] // Izvestia Vuzov. Applied chemistry and biotechnology. – 2014. – № 2 (7). – P. 31–41.

4. Prospects of manufacture and application of NSD at reception of metallurgical coke from charge with the raised maintenance of weak sintering and non-sintering coals / D.F. Varfolomeev [et al.]. – M. : CNIIETEneftekhim, 1990. – P. 40.

УДК 66.081.6

ПРИМЕНЕНИЕ И РАСЧЕТ ОБЩЕГО ОБЪЕМА РАЗДЕЛЯЕМОГО РАСТВОРА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МЕМБРАННОМ АППАРАТЕ ПЛОСКОКАМЕРНОГО ТИПА

●●●●●

APPLICATION AND CALCULATION OF THE TOTAL VOLUME OF THE SEPARABLE SOLUTION IN A FLAT CHAMBER-TYPE ELECTROCHEMICAL MEMBRANE APPARATUS

Коновалов Дмитрий Николаевич
старший преподаватель кафедры
«Техника и технологии автомобильного транспорта»,
Тамбовский государственный технический университет
kdn1979dom@mail.ru

Ковалев Сергей Владимирович
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры «Механика и инженерная графика»,
Тамбовский государственный технический университет
sseedd@mail.ru

Шель Евгения Юрьевна
аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»,
Тамбовский государственный технический университет
geometry@mail.nnn.tstu.ru

Луа Пепе
аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»,
Тамбовский государственный технический университет
geometry@mail.nnn.tstu.ru

Konovalov Dmitriy Nikolaevich
Senior lecturer at the Department of Motor Transport Engineering and Technology,
Tambov State Technical University
kdn1979dom@mail.ru

Kovalev Sergey Vladimirovich
Doctor of Engineering, Associate Professor,
Professor of the Department of Mechanics and Engineering Graphics,
Tambov State Technical University
sseedd@mail.ru

Schel Yevgenia Yurievna
Postgraduate of the Department of Mechanics and Engineering Graphics,
Tambov State Technical University
geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lua Pepe
Postgraduate of the Department of Mechanics and Engineering Graphics,
Tambov State Technical University
geometry@mail.nnn.tstu.ru

Аннотация. В работе представлено перспективное конструктивное решение для электробаромембранного разделения растворов, находящее применение в химических, машиностроительных (гальванических) и агрохимических производствах. Использование разработанной конструкции аппарата позволяет увеличить производительность процесса разделения растворов.

Ключевые слова: разделение, раствор, аппарат.

Annotation. The paper presents a promising design solution for electrobaromembrane separation of solutions, which is used in chemical, engineering (galvanic) and agrochemical industries. The use of the developed device design allows increasing the productivity of solution separation process.

Keywords: separation, solution, apparatus.

Востребованность отечественной и зарубежной промышленностью современных методов обработки промышленных растворов и частичный возврат ценных переносящих заряд компонентов раствора (катионов, анионов) всегда является актуальной, так как ресурсы нашей планеты ограничены.

Использование современных электрохимических мембранных методов разделения, очистки и концентрирования технологических растворов, являющихся электролитами, ограничено из-за того, что подобные технологии требуют изучения кинетики процесса, структурных характеристик полупроницаемых мембран, современного конструктивного-технологического оформления подобных процессов и использования современного методического подхода к математическому описанию конструктивно-технологических параметров устройств для их осуществления.

Одним из основных этапов предлагаемого методического подхода к разработке математического описания конструктивно-технологических характеристик электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа для разделения промышленных растворов гальванических линий и производств минеральных удобрений является разработка перспективных конструктивных решений в области электрохимического мембранного разделения технологических растворов гальванических линий и производств минеральных удобрений, а также математический расчет объема камер для электробаромембранного разделения технологических растворов исследуемых производств, основанный на геометрии аппарата.

Перспективная конструкция электробаромембранного аппарата представлена в патенте [1]. Схема к расчету общего объема разделяемого раствора представлена на рисунке 1.

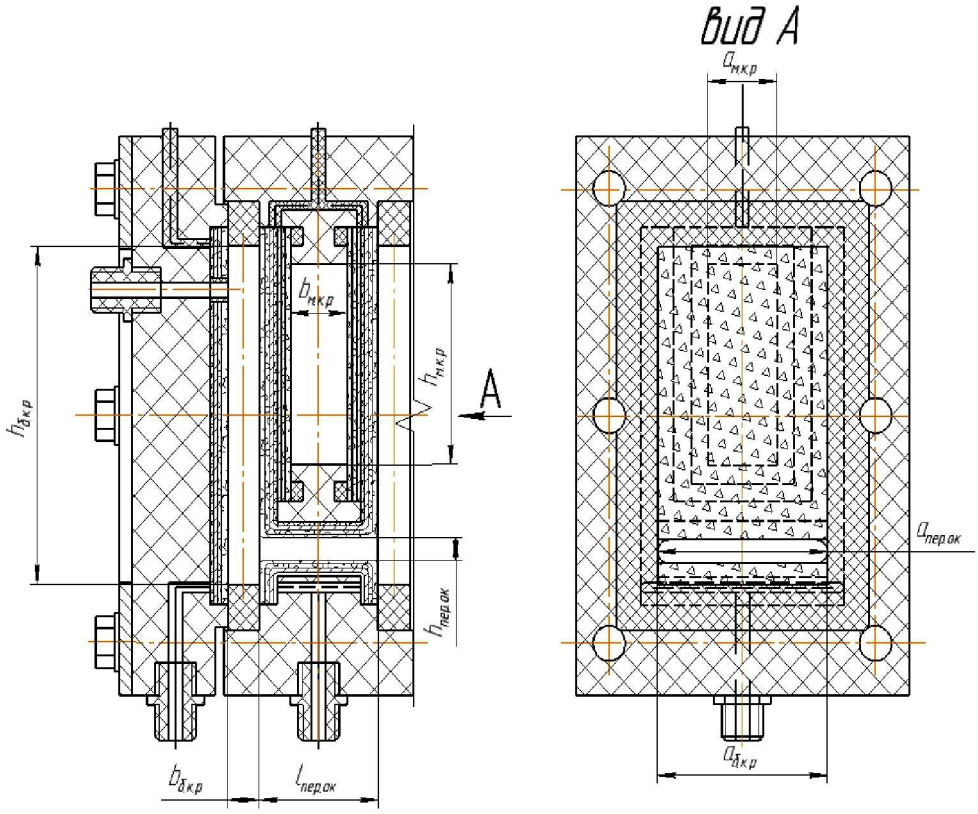


Рисунок 1 – Схема к расчету общего объема

Расчет общего объема разделяемого раствора в электрохимическом мембранном аппарате плоскокамерного типа производится в следующей последовательности.

Общий объем разделяемого раствора в аппарате плоскокамерного типа определяется по формуле:

$$V_{общ.} = n_{б.к.р} V_{б.к.р} + n_{м.к.р} V_{м.к.р} + n_{пер.ок} V_{пер.ок}, \quad (1)$$

где $V_{б.к.р}$ – объем большой камеры разделения раствора, м^3; $V_{м.к.р}$ – объем малой камеры разделения раствора, м^3; $V_{пер.ок}$ – объем переточного окна, м^3; $n_{б.к.р}$ = 6 – количество больших камер разделения (для 5-ти камер корпуса аппарата), ед.; $n_{м.к.р}$ = 5 – количество малых камер разделения (для 5-ти камер корпуса аппарата), ед.; $n_{пер.ок}$ = 5 – количество переточных окон (для 5-ти камер корпуса аппарата), ед.

Объем большой камеры разделения раствора определяется по формуле:

$$V_{б.к.р} = a_{б.к.р} b_{б.к.р} h_{б.к.р}, \quad (2)$$

где $a_{б.к.р}$, $b_{б.к.р}$ и $h_{б.к.р}$ – ширина, глубина и высота малой камеры разделения раствора, соответственно, м.

$$V_{м.к.р} = a_{м.к.р} b_{м.к.р} h_{м.к.р}, \quad (3)$$

где $a_{м.к.р}$, $b_{м.к.р}$ и $h_{м.к.р}$ – ширина, глубина и высота малой камеры разделения раствора, соответственно, м.

$$V_{пер.ок} = a_{пер.ок} h_{пер.ок} l_{пер.ок}, \quad (4)$$

где $a_{пер.ок}$, $l_{пер.ок}$ и $h_{пер.ок}$ – ширина, длина и высота переточного окна, соответственно, м.

Подставляя значения и формулы (2), (3) и (4) в формулу (1), получим:

$$V_{общ.} = 6a_{б.к.р}b_{б.к.р}h_{б.к.р} + 5a_{м.к.р}b_{м.к.р}h_{м.к.р} + 5a_{пер.ок}h_{пер.ок}l_{пер.ок}\,. \quad (5)$$

Результаты расчета объема камер разделения разработанного электробаромембранного аппарата представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета общего объема и объемов камер разделения разработанного электробаромембранного аппарата

Аппарат плоскокамерного типа	Параметр, м^3			
	$V_{б.к.р}$	$V_{м.к.р}$	$V_{пер.ок}$	$V_{общ}$
представленный в данной работе	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$0{,}7\cdot10^{-4}$	$0{,}5\cdot10^{-4}$	$16{,}2\cdot10^{-4}$

На разработанной конструкции электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа без наложения электрического поля можно проводить баромембранные процессы, например обратный осмос, нанофильтрацию, ультрафильтрацию и микрофильтрацию.

Литература:

1. Пат. 2689617 Российская Федерация МПК B01D 61/42, B01D 61/14. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, С.В. Ковалев, Д.Н. Коновалов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2018128895; заявл. 06.08.2018; опубл. 28.05.2019, Бюл. № 16. – 16 с.: ил.

References:

1. Pat. 2689617 Russian Federation IPC B01D 61/42, B01D 61/14. Electrobarometric membrane apparatus of the chamber type / S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, D.N. Konovalov; Applicant and patent holder of Tambov State Technical University. – No. 2018128895; declared 08/06/2018; publ. 05/28/2019, Bull. № 16. – 16 p.: Ill.

УДК 66.048.3.069.835

МЕТОД РАСЧЕТА ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОЖНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

●●●●●

METHOD FOR CALCULATING HYDRAULIC CHARACTERISTICS OF VALVE PLATES WITH A FULL VALVE VALVE

Константинов Егор Константинович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Лесной Денис Вячеславович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
denislesnoy1992@gmail.com

Муллабаев Камиль Азаматович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены основные параметры работы клапанной тарелки с точки зрения формирования ее сухого гидравлического сопротивления. Предложен метод расчета перепада давления сложных гидродинамических систем на примере клапанной тарелки.

Ключевые слова: гидравлическое сопротивление, гидродинамика, клапанные тарелки, методика расчета, ректификация.

Konstantinov Egor Konstantinovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
george.coin2@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Lesnoy Denis Vyacheslavovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
denislesnoy1992@gmail.com

Mullabaev Kamil Azamatovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
kamil200995@gmail.com

Mannanov Timur Ilnurovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
t.i.mannanov@yandex.ru

Annotation. The main parameters of the valve plate from the point of view of the formation of its dry hydraulic resistance are considered. A method for calculating the pressure drop of complex hydrodynamic systems using the example of a valve disc is developed.

Keywords: calculation procedure, hydraulic resistance, hydrodynamics, valve plates, rectification.

Гидравлическое сопротивление тарелок является одним из ключевых показателей работы не только каждой отдельной тарелки, но и всего аппарата в целом. Перепад давления по колонне, помимо непосредственного влияния на тепломассообмен в колонне, определяет нагрузку на перекачивающее оборудование, на теплообменное оборудование, на корпус колонны, предохранительные клапаны, факельные системы и прочее, особенно проблема перепада давления становится актуальной для колонн, работающих под вакуумом [1]. Поэтому при подборе внутренних контактных устройств крайне актуален расчет их гидравлического сопротивления.

Клапанные тарелки на сегодняшний день занимают значительную долю внутренних контактных устройств фракционирующего колонного оборудования. Они обладают широким диапазоном устойчивой работы [2], что позволяет получать стабильную высокую эффективность работы при различной загрузке колонны.

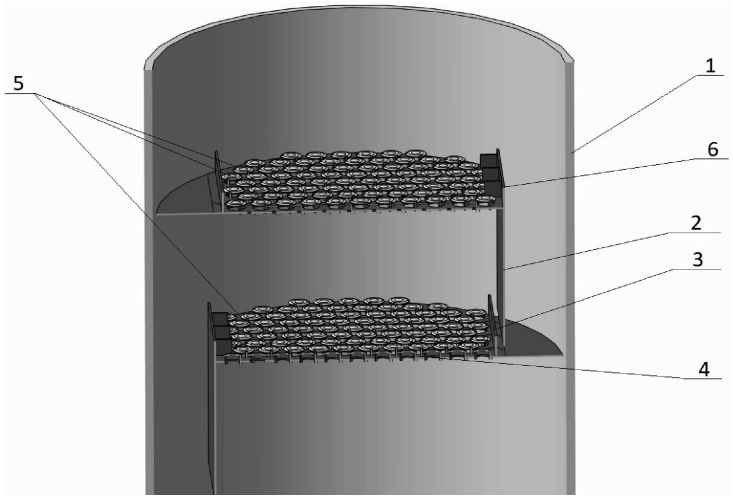


Рисунок 1 – Общий вид клапанной тарелки: 1 – корпус колонны; 2 – клапана; 3 – сливная планка; 4 – корпус переливного кармана; 5 – переливная планка

Принцип работы клапанной тарелки заключается в том, что жидкость истекает из переливного кармана, ограниченного корпусом колонны 1 и корпусом переливного кармана 2, переливается через переливную планку 3 и поступает на полотно клапанной тарелки 4. Жидкость, двигающаяся по полотну тарелки, вступает в контакт с паром или газом, который поступает на тарелку через клапаны 5, установленные в полотне тарелки, после чего сливается с тарелки через сливную планку 6 в переливной карман, после чего цикл повторяется на каждой следующей тарелке. Широкий диапазон устойчивой работы тарелки достигается за счет того, что при снижении паровой нагрузки тарелки часть клапанов закрывается, препятствуя провалу жидкости на нижележащую тарелку, при этом, за счет регулирования свободного сечения клапанов, сохраняется минимально допустимая скорость пара в свободном сечении клапанов.

Движение жидкости, пара или газа через тарелки определяется законами гидродинамики, движущей силой является разность давлений. Поступление жидкости на полотно тарелки определяется перепадом жидкости на тарелке и гидравлическим сопротивлением гидрозатвора, образованного переливной планкой и корпусом переливного кармана. Поступление газа на полотно тарелки определяется сопротивлением клапанов тарелки и сопротивлением пены на полотне тарелки. Сопротивление клапанов тарелки в свою очередь складывается из сопротивления открытых клапанов и технологических зазоров закрытых клапанов [3]. Расчет гидравлического сопротивления сухой тарелки, как и любого объекта, обладающим гидравлическим сопротивлением в турбулентном потоке жидкости, рассчитывается по формуле Вейсбаха [4].

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{\omega^2}{2} \cdot \rho \,, \qquad (1)$$

где ξ – коэффициент гидравлического сопротивления; ω – скорость газа/жидкости, м/с; ρ – плотность газа/жидкости, кг/м^3

Скорость газа определяется геометрией контактного устройства и расходом газа, коэффициент гидравлического сопротивления определяется конструктивными особенностями клапанов. Таким образом, исследуя зависимость перепада давления от расхода газа через неё, возможно получить коэффициент гидравлического сопротивления для конкретной конструкции клапанной тарелки.

Суть методики расчета перепада давления гидравлической системы, состоящей из нескольких элементов, обладающих различными гидравлическими сопротивлениями, заключается в формировании схемы движения гидравлической жидкости, по аналогии с электротехническими схемами постоянного тока. В роли электрического тока выступает течение гидравлической жидкости, в роли резисторов выступают местные гидравлические сопротивления.

Для сухой клапанной тарелки справедливо параллельное соединение гидравлических сопротивлений открытых клапанов и технологических зазоров закрытых клапанов.

На рисунке 2 представлена схема прохождения пара через сухую клапанную тарелку.

Входящий газ проходит открытые клапана и технологические зазоры. Так как пути прохождения являются параллельными, то перепад давления на обоих участках одинаковый и равняется общему перепаду давления на тарелке. Для тарелки с номером N и N-1, при счете тарелок снизу-вверх будет справедливо следующее выражение:

$$\Delta P = P_N - P_{N-1} = \Delta P_{отк} = \Delta P_{заз} \,. \qquad (2)$$

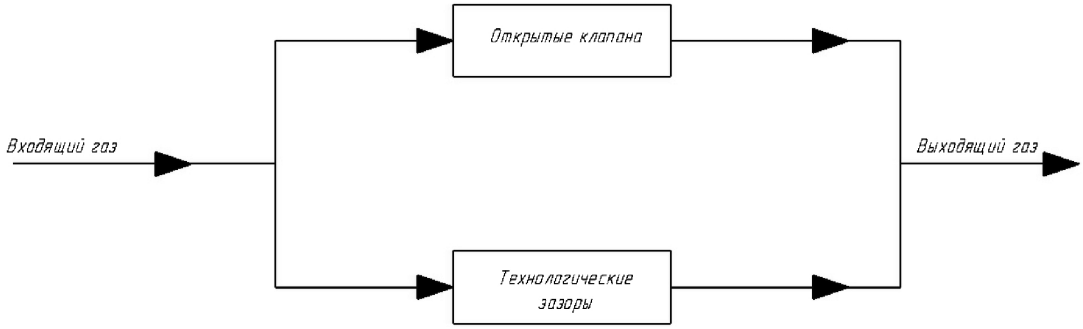


Рисунок 2 – Схема прохождения пара через клапанную тарелку

Перепад давления на участке открытых клапанов составит:

$$\Delta P_{отк} = \xi_к \cdot \frac{\rho \omega_{отк}^2}{2}, \quad (3)$$

где $\xi_к$ – коэффициент гидравлического сопротивления открытых клапанов;$\omega_{отк}$ – скорость газа в открытых клапанах, м/с; ρ – плотность газа кг/м^3.

Аналогично падение давления на участке технологических зазоров составит:

$$\Delta P_{заз} = \xi_ш \cdot \frac{\rho \omega_{заз}^2}{2}, \quad (4)$$

где $\xi_ш$ – коэффициент гидравлического сопротивления технологических зазоров; $\omega_{заз}$ – скорость газа в открытых клапанах, м/с.

Следовательно, приравнивая эти перепады получаем выражение соотношения скоростей газа в открытых клапанах и технологических зазорах:

$$\omega_{заз} = \omega_{отк} \cdot \sqrt{\frac{\xi_к}{\xi_ш}}, \quad (5)$$

Для определения коэффициентов гидравлического сопротивления клапанной тарелки была проведена серия экспериментов на испытательном стенде [5] для исследования «сухого» перепада давления гидрозатворы тарелок были предварительно заглушены. Методика эксперимента заключалась в пропускании воздуха через стенд, на котором укреплены клапанные тарелки и измерении перепада давления на тарелках при помощи дифференциальных манометров.

Определение коэффициентов гидравлического сопротивления экспериментальным путем для исследуемой тарелки позволяет рассчитать коэффициент открытия клапанов, показывающий какая часть клапанов открыта при заданных паровых нагрузках на тарелку.

В общем виде коэффициент открытия клапанов запишется как:

$$К_{откр} = \frac{A}{\sqrt{\frac{2q}{\omega^2 \cdot \rho} + B}}, \quad (6)$$

где q – удельная весовая нагрузка клапана, Па; A и B – эмпирические коэффициенты [3].

Предложенный нами метод расчета позволяет рассчитать скорость газа как в открытых клапанах, так и в технологических зазорах клапанов, что позволяет рассчитать сухой перепад давления на клапанной тарелке с высокой точностью.

Литература:

1. Коган В.Б., Харисов М.А. Оборудование для разделения смесей под вакуумом. – Л. : Машиностроение, 1976. – 376 с.

2. Сравнение областей устойчивой работы ситчатой тарелки и клапанной тарелки PETON с подвижным круглым клапаном / С.К. Чуракова [и др.] // в сборнике материалов Всероссийской научно-практической конференции «Новые направления работ на нефть и газ, инновационные технологии разработки их месторождений, перспективы добычи нетрадиционного углеводородного сырья. – Оренбург, 2019. – С. 175–178.

3. Отраслевой стандарт ОСТ 26-01-1488-83 «Аппараты колонные тарельчатые. Метод технологического и гидродинамического расчета».

4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – 13-е изд. – М. : Альянс, 2006. – С. 752–784, 830.

5. Исследовательский стенд для определения областей устойчивой работы контактных устройств фракционирующего оборудования / С.К. Чуракова [и др.] // в сборнике материалов Всероссийской научно-практической конференции «Новые направления работ на нефть и газ, инновационные технологии разработки их месторождений, перспективы добычи нетрадиционного углеводородного сырья». – Оренбург, 2019. – С. 172–175.

6. Альбом типовых конструкций АТК-26-02-1-89 «Тарелки клапанные прямоточные для аппаратов колонного типа. Параметры, конструкция и основные размеры».

References:

1. Kogan V.B., Kharisov M.A. Equipment for separation of mixtures under vacuum. – L. : Mashinostroenie, 1976. – 376 c.

2. Comparison of the areas of stable operation of a screen plate and a PETON valve plate with a movable round valve / S.K. Churakova [et al.] // in the collection of materials of the All-Russian scientific-practical conference «New directions of work on oil and gas, innovative technologies of development of their fields, prospects of production of unconventional hydrocarbon raw materials. – Orenburg, 2019. – P. 175–178.

3. Industry Standard OST 26-01-1488-83 «Column Plate Apparatuses. Method of technological and hydrodynamic calculation».

4. Kasatkin A.G. Main processes and devices of chemical technology. – 13th ed. – M. : Alliance, 2006. – P. 752–784, 830.

5. Research stand for determination of the areas of stable operation of the contact devices of the fractionation equipment / S.K. Churakova [et al.] // in the collection of materials of All-Russian scientific-practical conference «New directions of work on oil and gas, innovative technologies of their fields development, prospects of non-conventional hydrocarbon raw materials production». – Orenburg, 2019. – P. 172–175.

6. Album of typical constructions ATK-26-02-1-89 «Straight-flow valve plates for column type devices. Parameters, design and main dimensions».

УДК 662.276 : 504.06

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

●●●●●

BEST AVAILABLE TECHNIQUES FOR OIL PRODUCTION

Косулина Татьяна Петровна
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
профессор кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
kosylina@rambler.ru

Литвинова Татьяна Андреевна
кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
soleado_STA@mail.ru

Кононенко Евгений Александрович
кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
kon_ne@mail.ru

Аннотация. В процессах добычи нефти происходит загрязнение всех компонентов окружающей среды. Применение принципов НДТ к технологическим процессам позволит снизить техногенную нагрузку, сократить выбросы, сбросы, а также количество образующихся отходов, обеспечить ресурсосбережение и улучшить экологическую ситуацию.

Ключевые слова: нефть, нефтедобывающая отрасль, загрязнение окружающей среды, НДТ, малоотходные и безотходные технологии, ресурсосбережение, энергоэффективность.

Kosulina Tatiana Petrovna
Doctor of Chemical Sciences,
Senior Researcher,
Professor of the Department of
oil and gas technology,
Kuban State Technological University
kosylina@rambler.ru

Litvinova Tatiana Andreevna
PhD in engineering,
Associate Professor of the Department of
oil and gas technology,
Kuban State Technological University
soleado_STA@mail.ru

Kononenko Evgeniy Aleksandrovich
PhD in engineering,
Associate Professor of the Department of
oil and gas technology,
Kuban State Technological University
kon_ne@mail.ru

Annotation. In the processes of oil production there is the pollution of all environment components. The application of the principles of BAT to the technology processes will reduce technogenic environmental load, emissions, effluents and the amount of generated waste, supply resource-saving and improve the environmental situation.

Keywords: oil, oil production, environmental pollution, BAT, low-waste and non-waste technology, resource-saving, energy efficiency.

Россия располагает значительной сырьевой базой нефти, однако структура ее постепенно ухудшается, увеличивается доля трудноизвлекаемых запасов и растет себестоимость нефтедобычи. Существенная роль в поддержании современных уровней добычи нефти наряду с развитием восточных регионов, Прикаспия, а также шельфа, отводится вовлечению в освоение глубоких нефтеносных горизонтов в старых добычных регионах с развитой инфраструктурой, в том числе тяжелой высоковязкой нефти, а также разработка обводненных и низкопроницаемых горизонтов. Предполагается, что доля трудноизвлекаемой нефти в структуре добычи к 2025 г. увеличится до 10 % и продолжит возрастать [1, 2]. Для решения этой проблемы необходима дальнейшая активизация геологоразведочных работ на углеводородное сырье, в том числе в малоизученных регионах, расширение внедрения новых технологий разработки нефтяных месторождений, в особенности, трудноизвлекаемой нефти, развитие транспортной инфраструктуры. Особое место отводится наилучшим доступным технологиям, использование которых позволит обеспечить технологическую эффективность при минимизации негативного воздействия на окружающую среду и экономической целесообразности.

Согласно статье 1 Федерального закона № 7-ФЗ [3] под НДТ понимают технологию производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемую на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения.

Для определения наилучшей доступной технологии применяют сочетание критериев достижения целей охраны окружающей среды (п.4 ст. 28.1 Федерального закона № 7-ФЗ [3]):

– наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени или объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги либо другие предусмотренные международными договорами Российской Федерации показатели;

– экономическая эффективность ее внедрения и эксплуатации;

– применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

– период ее внедрения;

– промышленное внедрение этой технологии на двух и более объектах, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Для реализации политики государства по переходу на принципы НДТ Правительством РФ был сформирован перечень приоритетных мер, направленных на отказ от использования устаревших и неэффективных технологий [4]. К основным задачам было отнесено совершенствование институциональной среды, разработка перечня показателей, характеризующих состояние государственного регулирования на основе НДТ, определение текущего и целевого состояния государственного регулирования, идентификация путей и механизмов достижения целевого состояния, создание рациональных и эффективных механизмов государственного регулирования, создание сбалансированной системы нормативных документов и банка данных российских технологий и технических решений в области промышленного производства, отвечающих критериям НДТ, создание и развитие современно промышленной инфраструктуры [5, 6].

Важным этапом является разработка и принятие нормативно-правовой базы, включая информационно-технические справочники по НДТ, и установление технологических показателей НДТ. Основные термины, применяемые в области наилучших доступных технологий, отражены в ГОСТ Р 56828.15-2016 [7]. Общие положения и структура национальной системы стандартов в области наилучших доступных технологий изложены в ГОСТ Р 113.00.01-2019 [8]. Государственное регулирование на основе НДТ осуществляется в соответствии с Федеральными законами, постановлениями и распоряжениями Правительства РФ, а также с применением информационно-технических справочников (ИТС) по НДТ и комплекса национальных стандартов серии «Наилучшие доступные технологии».

Для нефтедобывающей отрасли технической группой № 28 разработан информационно-технический справочник ИТС 28-2017 [9], являющийся документом по стандартизации. Данный справочник содержит информацию:

– о нефтедобывающей отрасли в Российской Федерации;

– о технологических процессах, применяемых в настоящее время на объектах добычи нефти в Российской Федерации;

– о текущих уровнях эмиссий в окружающую среду на объектах добычи нефти в Российской Федерации;

– о наилучших доступных технологиях в нефтедобывающей промышленности Российской Федерации;

– о перспективных технологиях.

ИТС 28-2017 включает описание основных технологий добычи нефти, акцентируя внимание на экологических аспектах и воздействии предприятий на окружающую среду, обосновывает ряд основных критериев, дающих возможность определить НДТ, и предлагает перечень технологий, отнесенных к НДТ. Кроме того, описывая перспективные технологии, определяется направление развития отрасли. В свою очередь, активное внедрение перспективных технологий, переводит их в разряд НДТ, тем самым повышается технический уровень развития отрасли. Актуализация справочника ИТС 28-2017 запланирована на 2024 год [10].

Применение ИТС НДТ отразится не только на экологической составляющей деятельности промышленных предприятий, но и на экономической, обеспечив качественно новый подход к организации всей хозяйственной деятельности [11]. При этом необходимо разработать национальные стандарты в нефтедобывающей отрасли, которые будут содержать руководства относительно применения ИТС НДТ, устанавливать требования к производственному экологическому контролю и обосновывать технологические показатели, не охваченные ИТС НДТ.

Разработан порядок определения технологии в качестве НДТ [12], утверждены Приказом Минпромторга России № 3134 актуализированные методические рекомендации [13], принят новый стандарт по методологии идентификации НДТ [14], устанавливающий положения и требования к методологии, в соответствии с которыми обеспечивается ресурсо- и энергосбережение с одновременным снижением техногенной нагрузки на окружающую среду. Для обеспечения максимального уровня применимости методологии в практических условиях, методы представлены по модульному принципу и могут быть использованы независимо друг от друга [15].

В разделе 4 ИТС 28-2017 представлена общая методология определения технологий добычи нефти в качестве НДТ в соответствии с установленными критериями [3], утвержденными Правилами [12] и методическими рекомендациями [13]. В общем случае при отнесении технологии к НДТ соблюдается следующая последовательность действий [9]:

а) первоначально целесообразно выделить технологии, направленные на решение ранее выявленных экологических проблем (с учетом маркерных загрязняющих веществ, отходов обезвреживания, выбросов, сбросов и иных видов негативного воздействия, а также потребляемых ресурсов и материалов);

б) для выделенных технологий проводится оценка воздействия на различные компоненты окружающей среды и уровней потребления различных ресурсов и материалов;

в) оценка, при наличии необходимой информации, затрат на внедрение технологий и содержание оборудования, возможные льготы и преимущества после внедрения технологий, период внедрения;

г) по результатам оценки из выделенных технологий добычи нефти выбираются технологии:

– обеспечивающие предотвращение или снижение воздействия на различные компоненты окружающей среды (для выбросов – по каждому из основных загрязняющих веществ, для отходов обезвреживания – по каждому из основных видов отходов, определенных ранее) или потребления ресурсов;

– внедрение которых не приведет к существенному увеличению объемов выбросов других загрязняющих веществ, сбросов загрязненных сточных вод, образования отходов обезвреживания, потребления ресурсов, иных видов негативного воздействия на окружающую среду и увеличению риска для здоровья населения выше приемлемого или допустимого уровня;

– внедрение которых не приведет к чрезмерным материально-финансовым затратам (с учетом возможных льгот и преимуществ);

– имеющие приемлемые сроки внедрения;

д) установление технологий, имеющих положительное заключение государственной экологической экспертизы на проекты технической документации на новые технику, технологию, использование которых может оказать воздействие на окружающую среду.

Согласно Рекомендациям [13], оценка технологий на их соответствие установленным нормативными правовыми актами критериям определения в качестве НДТ осуществляется в следующей очередности, включающей 5 последовательных шагов, заключительным шестым шагом является принятие членами ТРГ решения об отнесении технологии к НДТ (рис. 1).

При оценке и выборе наименьшего уровня негативного воздействия технологий на окружающую среду выделяют два основных аспекта:

– опасность используемых и образующихся в технологических процессах веществ для атмосферы, почвы, водных систем, человека, других живых организмов и экосистем в целом;

– характер негативного воздействия и удельные значения эмиссий вредных веществ.

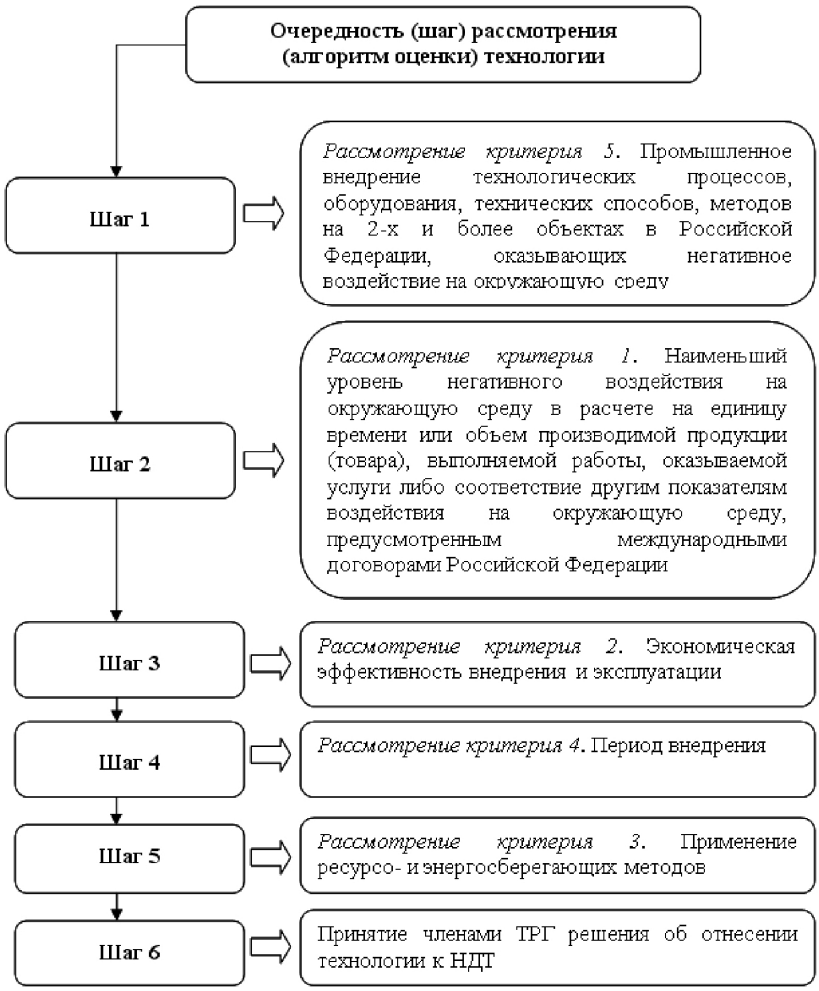


Рисунок 1 – Очередность рассмотрения критериев, учитываемых при отнесении технологии добычи нефти к НДТ

В первом случае устанавливаются все виды эмиссии вредных веществ (в составе выбросов/сбросов/отходов) и их объемы (масса). При оценке опасности вредных веществ устанавливаются так называемые маркерные загрязняющие вещества, выделяющиеся в атмосферу, поступающие в водные объекты, в промежуточные продукты и твердые отходы.

Характер негативного воздействия и удельные значения эмиссий оцениваются в составе выбросов, сбросов, отходов на основании показателей, установленных для каждого фактора воздействия.

Приказом Минприроды России № 376 утверждены технологические показатели наилучших доступных технологий добычи нефти [16]. Установлены технологические показатели выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух для следующих технологических процессов: резервуарное хранение нефти и нефтепродуктов, утилизация попутного нефтяного газа. Кроме того, в Приложении В ИТС 28-2017 [9] приведен перечень технологических показателей комплекса наилучших доступных технологических решений и технологий, наиболее часто используемых при эксплуатации промысловых объектов при добыче нефти.

В разделе 5 ИТС 28-2017 [9] представлены наилучшие доступные технологии нефтедобычи, которые соответствуют сочетанию всех критериев отнесения технологий к НДТ (табл. 1–3).

Таблица 1 – Характеристика НДТ в нефтедобывающей отрасли (НДТ 1-7)

Наименование НДТ	Характеристика НДТ
1	2
Установки предварительного сброса воды	
НДТ 1. Установка предварительного сброса пластовой воды (УПСВ)	– УПСВ предназначена для отделения от нефти пластовой воды и попутного газа, а также подогрева нефти и приращения удельной энергии потока добываемой нефти (дожим) до следующей системы подготовки нефти и включает узел сепарации, (резервуарный парк), насосные агрегаты. – Позволяет снизить экологические воздействия и повысить экономическую эффективность процесса подготовки нефти. – Позволяет осуществить, непосредственно на промысле, предварительный сброс воды с целью последующей закачки в систему ПДД; сократить затраты на транспортировку нефти с остаточной обводненностью 0,5–10 %. – Внедрение технологии значительно снижает риски коррозионного износа трубопроводов транспорта нефти и газа, существенно снижает протяженность низконапорных водоводов от УПСВ до блочных кустовых насосных станций системы ПДД и энергозатраты на транспорт жидкости по напорным и межпромысловым нефтепроводам. – Оптимальное расположение УПСВ ведет к сокращению территории землеотвода для прокладки трубопроводов, соответственно локализации зон возможных разливов.
Промысловая подготовка нефтегазоводяной жидкости	
НДТ 2. Промысловая подготовка нефтегазоводяной жидкости	– Применение автоматических устройств регулирования уровня раздела фаз продукции скважин в емкостных аппаратах «жидкость-газ», «нефть-вода-газ», «нефть-вода» установок типа УПСВ, УПН, ЦПС и др. обеспечивает возможность регулирования качества процесса разделения газоводонефтяной смеси и чистоты продуктов разделения. – Возможность подачи отстоянной воды для поддержания пластового давления непосредственно в ближайшие нагнетательные скважины на нефтепромыслах или в систему ПДД без лишней транспортировки и без дополнительного насосного оборудования за счет использования энергии пластового давления или давления, создаваемого насосной установкой, подающей газоводонефтяную смесь в герметизированные проточные емкости, что приводит к экономии электроэнергии и материалов – Применение устройств регулирования уровня раздела фаз позволяет осуществлять контроль за выбросами углеводородов в атмосферу
Закачка воды в пласт	
НДТ 3. Повышение энергоэффективности насосного оборудования	– Технологические решения, направленные на повышение энергоэффективности насосного оборудования, например, изменение напора насоса за счет применения частотных регуляторов – Позволяет снизить потребление энергетических ресурсов.
Резервуарный парк	
НДТ 4. Уменьшение выбросов резервуарных парков	– Технологические решения, направленные на уменьшение выбросов легких углеводородов из резервуаров, такие как система улавливания паров нефти (УЛФ) на базе емкости подземной с дыхательной свечей, создание «азотной подушки» путем закачивания азота в резервуар, соблюдение норм технологического режима (уровень давления насыщенных паров) в резервуарах на новых месторождениях и др. являются НДТ. – Позволяет уменьшить выбросы легких углеводородов.

Окончание таблицы 1

1	2
Энергетические системы	
НДТ 5. Системы сухого подавления выбросов NOx	– При использовании технологии сухого подавления NOx в газовых турбинах, работающих на природном газе, возможно снизить уровень выбросов диоксидов азота до 90 %.
Трубопроводы системы сбора скважинной продукции	
НДТ 6. Применение многофазных насосов для перекачки многофазной смеси	– Позволяют сократить эксплуатационные и энергетические затраты при обслуживании этих объектов. – Сбор продукции скважин по нефтесборным и напорным трубопроводам без её разделения на жидкую и газовую фазы с применением винтовых многофазных насосов позволяет исключить необходимость использования ДНС с сепарационным и резервуарным оборудованием. – Позволяет снизить выбросы в атмосферу и сократить площадь землеотвода под строительство нефтеперекачивающих объектов.
Система охлаждения	
НДТ 7. Применение воздушной системы охлаждения	– Позволяет снизить экологические воздействия и повысить экономическую эффективность процесса. – Основным преимуществом является использование воздушных потоков для охлаждения, система подготовки которых конструктивно проще по сравнению с системой подготовки воды. – В качестве фактора, ограничивающего применение воздушного охлаждения, является климатические условия в регионе эксплуатации нефтяного месторождения.

Таблица 2 – Характеристика НДТ в нефтедобывающей отрасли (НДТ 8-14)

Наименование НДТ	Характеристика НДТ
1	2
Утилизация попутного нефтяного газа	
НДТ 8. Утилизация попутного нефтяного газа	– Технологии, позволяющие повысить объемы полезного использования попутного нефтяного газа, такие как закачка газа в пласт для ППД (в основном без использования воды), закачка газа в подземные хранилища газа (ПХГ), использование на собственные нужды предприятия (печи подогрева нефти, котельные, газовые электростанции и др.), сдача газа в систему магистральных газопроводов, строительство ГТЭС, ГПЭС, ГПЗ и другие. – Утилизация попутного нефтяного газа, снижение выбросов.
Бурение скважин	
НДТ 9. Безамбарное бурение	– Создание системы замкнутого водоснабжения, максимального извлечения твердой фазы при минимальных потерях жидкой фазы. – Достигается путем возврата в систему максимально возможного объема жидкой фазы и сброса как можно больше сухого шлама. – Состав каждой фазы варьируется в зависимости от разрабатываемого месторождения и зависит от типа бурового раствора и характеристик месторождения. – Отработанный раствор представляет собой жидкость с включением твердой фазы. После проведения мер по очистке буровой раствор может быть использован повторно. – Направлено на соблюдение экологических стандартов и норм при проведении работ путем исключения сброса жидких и твердых отходов, появляющихся в ходе работ. – Существенным фактором минимизации воздействия на окружающую среду является ведение буровых работ безамбарным методом без применения углеводородов в составе бурового раствора.
НДТ 10. Раздельный сбор выбуренной горной породы и нефтесодержащего бурового шлама	– Организация раздельного сбора выбуренной горной породы, нефтесодержащей выбуренной породы (бурового шлама), отработанного бурового раствора. – Применение для временного размещения гидроизолированного накопителя буровых отходов, который после окончания строительства скважины подлежит ликвидации. – Передача нефтесодержащего бурового шлама на нефтешламовые установки для обезвреживания. – Полная утилизация выбуренной горной породы, ОБР; использование горной породы при вертикальной планировке, а ОБР в качестве компонента тампонажных материалов, что способствует сохранению природных и материальных ресурсов. – Раздельное накопление при обращении с отходами бурения направлено на минимизацию влияния образующихся отходов на компоненты окружающей среды и максимально возможное их применение в целях сохранения природных, материальных ресурсов.

Окончание таблицы 2

1	2
НДТ 11. Изоляция зон поглощения	– Изоляция зон с интенсивным поглощением бурового раствора, вскрытие которых сопровождается обвалами пород. – Технологические решения, направленные на регулирование давления на поглощающие пласты. – Позволяет повысить показатели ресурсосбережения.
Эксплуатация скважин	
НДТ 12. Одновременно-раздельная эксплуатация	– Применяется с целью повышения технико-экономической эффективности разработки за счет совмещения эксплуатационных объектов и осуществления при этом, посредством специального оборудования, контроля и регулирования процесса отбора запасов отдельно по каждому объекту. – Осуществляют путем оснащения скважин обычной конструкции оборудованием, разобщающим продуктивные пласты, или путем использования для этих целей скважин специальной конструкции. – Сокращение объемов бурения за счет использования ствола одной скважины и организации одновременного (совместного) отбора запасов углеводородов разных объектов разработки одной сеткой скважин. – Контроль обводнённости и извлекаемых объемов углеводородов.
НДТ 13. Применение в составе УСШН длинноходовых цепных приводов	– На поздней стадии разработки месторождений обостряется вопрос выбора оборудования для эксплуатации скважин, обеспечивающего добычу нефти в осложненных условиях при наименьших затратах. Применение в составе УСШН длинноходовых цепных приводов, обеспечивает экономию энергозатрат 15–25 % (КПД УСШН с такими приводами достигает 60 %) – Использование цепного привода сокращает затраты на электроэнергию.
НДТ 14. Установка штангового глубинного насоса	– Насосы погружаются значительно ниже уровня жидкости, которую планируется перекачать. Глубина погружения в скважину позволяет обеспечить не только стабильный подъём нефти с большой глубины, но и отличное охлаждение самого насоса. – Позволяют поднимать нефть с высоким процентным содержанием газа. – Снижение удельных энергозатрат на подъем продукции

Для технологий, позволяющих повысить объемы полезного использования попутного нефтяного газа (НДТ 8), следует отметить, что закачка газа в пласт может привести к увеличению газового фактора и необходимости повышения мощности компрессорных агрегатов. Возможные ограничения внедрения технологии: образование гидратов, рост давления, прорыв газа к добывающим скважинам и т.п. Необходима оценка применимости технологии для каждого конкретного месторождения.

Для наилучших доступных технологий бурения скважин в отношении НДТ 9, 11 каких-либо ограничений в применении не установлено. Для НДТ 10 параметры и технология строительства системы сооружений накопления технологических отходов в условиях буровой площадки определяются проектной документацией на строительство скважин в соответствии с требованиями нормативных документов и должны учитывать гидрогеологические условия, фильтрующие способности грунта, район бурения.

Таблица 3 – Характеристика НДТ в нефтедобывающей отрасли (НДТ 15-20)

1	2
Повышение нефтеодачи пластов	
НДТ 15. Технология повышения выработки нефтяных пластов с применением композиций на основе силикатного геля	– Предназначена для увеличения охвата пласта и коэффициента нефтевытеснения. – Метод воздействия на пласт основан на создании блокирующей оторочки неорганической микрогелевой композицией с последующим направлением заводнения в менее промытые интервалы и доотмывом нефти растворами поверхностно-активных веществ. – Применение реагентов повышения нефтеотдачи пластов с меньшей токсичностью.
Транспортирование нефти и газа	
НДТ 16. Применение труб повышенной надёжности	– Позволяет снизить аварийность при транспортировке нефти. – Уменьшение удельной аварийности трубопровода, что способствует уменьшению разливов нефти.
НДТ 17. Ингибиторная защита	– Позволяет снизить агрессивность добываемых сред, а также предотвращения активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. На металле образуется пленка, которая существенно ограничивает площадь контакта поверхности с коррозионной средой и служит надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения. – Предотвращение разливов нефти в результате коррозионного износа оборудования.

Окончание таблицы 3

1	2
НДТ 18. Подавление жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий	– Применение бактерицидов в системе “Пласт-скважина-узел закачки воды” позволяет подавить СВБ. – Предотвращение разливов нефти в результате коррозионного износа оборудования.
Система ППД	
НДТ 19. Закачка пластовой воды в нагнетательные скважины	– Закачка пресной воды для ППД отрицательно воздействует на продуктивные нефтеносные пласты, способствует: насыщению пластов кислородом, снижению температуры продуктивных пластов, снижению фильтрационных свойств пластов, заражению пластов сульфатовосстанавливающими бактериями. – Перевод системы ППД на закачку через нагнетательные скважины пластовой воды, добываемой непосредственно на месторождении с помощью водозаборных скважин, то есть организация системы межскважинной перекачки (МСП) позволяет решить эти проблемы. – Применение МСП так же позволяет организовать ППД на удаленных от основных промысловых объектов и коммуникаций участках, где экономически не выгодно организация традиционной системы ППД с применением КНС. – Снижение объемов потребления пресной воды и увеличение ресурсосбережения и энергоэффективности предприятия.
НДТ 20. Подготовка нефтепромысловых сточных вод для закачки в нагнетательные скважины	– Технология заключается в подаче водонефтяной эмульсии из добывающей скважины и других промысловых вод на сооружения последовательной очистки и бактерицидной обработки, с последующей подачей на кустовую насосную станцию и закачку в нагнетательные скважины. – Повышение качества подготовки воды для закачки в нагнетательные скважины.

При эксплуатации скважин для внедрения НДТ 12 скважина должна иметь 2 или несколько объектов эксплуатации, которые можно объединить, при этом необходимо проведение технико-экономического анализа. Применение НДТ 13 наиболее эффективно на высокодебитных скважинах с высоковязкой продукцией, в том числе на обводненных скважинах, «склонных» к образованию эмульсии, а также для оптимизации отбора жидкости из скважин с уменьшенным проходным сечением эксплуатационной колонны. Для НДТ 14 ограничений нет.

Некоторые технологии, применяемые в нефтедобывающей отрасли, отнесены к перспективным и представлены в разделе 7 ИТС 28-2017 [9]. Рассмотрены 8 технологий, находящихся на стадии научно-исследовательского, опытно-конструкторского и опытно-промышленного внедрения:

– технологии Wireless Seismic (беспроводная сейсмическая система, отсутствие сложностей с пересечением рек и дорог, возможность использования в густонаселенных районах, сокращение объемов вырубки лесов);

– буровое долото, использующее лазерное излучение для разрушения сверхтвердых пород и обычные механические части для их удаления (увеличение скорости бурения твердых пород в 2–4 раза, сверхнизкое усилие на долото и крутящий момент, увеличение срока жизни долота, снижение операционных затрат на бурение);

– системы регулирования содержания твердой фазы (MudCube – компактная вакуумная система регулирования содержания твердой фазы бурового раствора, высокое качество бурового раствора, снижение потерь бурового раствора до 90 %, сокращение буровых отходов до 50 %;

– On-line мониторинг ГРП и режимов работы скважины;

– сверхпрочные керамические проппанты (для использования в глубоких и сверхглубоких скважинах, увеличение дебитов благодаря более глубокому проникновению и равномерному распределению, повышенной прочности, низкому поверхностному натяжению и низкой относительной плотности);

– компактные насосы для истощенных месторождений (компактные винтовые насосы, увеличение сроков эксплуатации истощенных месторождений, возможность использования в скважинах небольшого диаметра, снижение затрат на подъем благодаря пониженному энергопотреблению, защита от попадания песка);

– нетрадиционные методы увеличения нефтеотдачи (солнечные парогенераторы, вырабатывающие горячий пар высокого давления для закачки в пласт, способствуют экономии на операционных затратах, сокращению выбросов CO_2 и NOx. Технология активации присутствующих в пласте бактерий с целью увеличения подвижности нефти и повышения эффективности вытеснения: дополнительное вовлечение 9–12 % геологических запасов, минимальное количество оборудования, возможность адаптации к условиям пласта).

Для дальнейшей актуализации справочника НДТ «Добыча нефти» целесообразным и важным является осуществление нефтедобывающими предприятиями сбора, систематизации и хранения

сведений об уровнях эмиссий загрязняющих веществ, в особенности маркерных, в окружающую среду, потребления сырья и энергоресурсов, а также о проведении модернизации основного и природоохранного оборудования, экономических аспектах внедрения НДТ, а также применение НДТ, направленных на ресурсосбережение, сокращение эмиссий в окружающую среду для минимизации негативного воздействия на ландшафты, почвы и биоразнообразие. В качестве приоритетных критериев выбора новых технологий, оборудования, материалов при модернизации технологического и природоохранного оборудования следует использовать повышение энергоэффективности, ресурсосбережение, снижение негативного воздействия объектов нефтедобычи на окружающую среду. При разработке новых технологий бурения следует уделять внимание минимизации образования отходов и разработке рациональных и эффективных схем утилизации образовавшихся отходов, а также созданию территориально-производственных комплексов, позволяющих использовать материальные и энергетические потоки входящих объектов. Выбор НДТ в области обращения с отходами зависит от многих факторов [17]. Основные принципы выбора НДТ обезвреживания и утилизации отходов нефтедобывающей отрасли заключаются в следующем:

– для правильной организации утилизации отходов необходимо знать объемы их образования, состав и физико-химические свойства, а также факторы, влияющие на изменение показателей;

– для эффективного обезвреживания отходов интерес представляют технологии, наносящие минимальный экологический ущерб окружающей среде, имеющие низкие капитальные затраты, обладающие практической применимостью;

– выбор области применения отходов в качестве ВМР зависит от состава отходов, эксплуатационных технологических и санитарно-гигиенических требований к сырью и изготавливаемой продукции, инфраструктуры региона.

Развитие технологий, оборудования, применяемых в нефтедобывающей отрасли с учетом критериев НДТ будет способствовать комплексной защите окружающей среды, формированию высокотехнологичной промышленности, повышению ее конкурентоспособности и обеспечению инновационного типа развития экономики при одновременном снижении негативного воздействия на окружающую среду, что соответствует одному из направлений стратегического развития Российской Федерации.

Литература:

1. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. – URL : http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/2017_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения: 23.03.2020).

2. Сырьевой комплекс регионов России. – URL : http://www.mineral.ru/Facts/regions/index.html (дата обращения: 23.03.2020).

3. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 27.12.2019) «Об охране окружающей среды».

4. Распоряжение Правительства РФ от 19.03.2014 № 398-р (ред. от 29.08.2015) «Об утверждении комплекса мер, направленных на отказ от использования устаревших и неэффективных технологий».

5. Водолага О.А., Литвинова Т.А. Система государственного регулирования и внедрения НДТ // Инновационные технологии по обезвреживанию и утилизации отходов нефтегазовой отрасли: Электронный сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 75–80.

6. Переход к новому государственному регулированию на основе НДТ / О.В. Гревцов [и др.] // Экология Производства. – 2019. – № 4 – С. 82–89.

7. ГОСТ Р 56828.15-2016 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения.

8. ГОСТ Р 113.00.01-2019 Наилучшие доступные технологии. Система стандартов наилучших доступных технологий. Общие положения.

9. ИТС 28-2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Добыча нефти, утв. приказом Росстандарта от 15.12.2017 г. № 2838.

10. Распоряжение Правительства РФ № 866-р «Об утверждении поэтапного графика актуализации ИТС НДТ».

11. Щелчков К.А., Волосатова М.А., Гревцов О.В. Основные аспекты применения информационно-технических справочников по НДТ // Экология производства, 2019. – № 5. – С. 20–26.

12. Постановление Правительства Российской Федерации от 23.12.2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».

13. Приказ Минпромторга России от 23.08.2019 № 3134 «Об утверждении методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии».

14. ГОСТ 33570-2015 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Методология идентификации. Зарубежный опыт.

15. Ерохина А.А., Литвинова Т.А. Методология идентификации технологии в качестве НДТ // Инновационные технологии по обезвреживанию и утилизации отходов нефтегазовой отрасли: Электронный сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 80–84.

16. Приказ Минприроды России от 13.06.2019 г. № 376 «Об утверждении нормативного документа в области охраны окружающей среды «Технологические показатели наилучших доступных технологий добычи нефти».

17. Литвинова Т.А., Цокур О.С., Косулина Т.П. О выборе наилучших доступных технологий утилизации отходов нефтегазовой отрасли // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6-S. – С. 53.

References:

1. State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2016 and 2017. – URL : http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/2017_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (accessed: 23.03.2020).
2. Raw materials complex of Russian regions. – URL : http://www.mineral.ru/Facts/regions/index.html (accessed: 23.03.2020).
3. Federal law dated 10.01.2002 № 7-FZ (as amended on 27.12.2019) «On environmental protection».
4. Decree of the Government of the Russian Federation of 19.03.2014 № 398-R (ed. from 29.08.2015) «on approval of a set of measures aimed at eliminating the use of outdated and inefficient technologies».
5. Vodolaga O.A., Litvinova T.A. System of state regulation and introduction of BAT // Innovative technologies for neutralization and utilization of waste in the oil and gas industry: an Electronic collection of scientific articles based on the materials of the international scientific and practical conference. – 2016. – P. 75–80.
6. Transition to a new state regulation based on BAT / O.V. Grevtsov [et al.] // Ecology Of Production. – 2019. – № 4. – P. 82–89.
7. GOST R 56828.15-2016 Best available technologies. Terms and definitions.
8. GOST R 113.00.01-2019 Best available technologies. A system of standards for the best available technologies. Generalities.
9. ITS 28-2017 Information and technical reference on the best available technologies. Oil production, approved by Rosstandart № 2838 dated 15.12.2017.
10. Decree of the Government of the Russian Federation № 866-R « on approval of a phased schedule for updating its BAT».
11. Shchelchkov K.A., Volosatova M.A., Grevtsov O.V. Main aspects of application of information and technical reference books on BAT // Ecology of production. – 2019. – № 5. – P. 20–26.
12. Resolution of the Government of the Russian Federation of 23.12.2014 № 1458 «On the procedure for determining technology as the best available technology, as well as the development, updating and publication of information and technical reference books on the best available technologies».
13. Order of the Ministry of industry and trade of the Russian Federation of 23.08.2019 № 3134 « on approval of methodological recommendations for determining the technology as the best available technology».
14. GOST 33570-2015 resource Saving. Waste treatment. The identification methodology. Foreign experience.
15. Erokhina A.A., Litvinova T.A. Methodology of technology identification as BAT // Innovative technologies for neutralization and utilization of waste in the oil and gas industry: an Electronic collection of scientific articles based on the materials of the international scientific and practical conference. – 2016. – P. 80–84.
16. Order of the Ministry of natural resources of the Russian Federation dated 13.06.2019 № 376 «on approval of a regulatory document in the field of environmental protection» Technological indicators of the best available oil production technologies».
17. Litvinova T.A., Tsokur O.S., Kosulina T.P. On choosing the best available technologies for waste disposal in the oil and gas industry // Modern problems of science and education. – 2012. – № 6-S. – P. 53.

УДК 66.045.129.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ КОНСТРУКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

●●●●●

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CHANGES IN THE DESIGN CHARACTERISTICS OF AIR COOLERS ON CAPITAL AND OPERATING COSTS

Лесной Денис Вячеславович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
denislesnoy1992@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Константинов Егор Константинович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Муллабаев Камиль Азаматович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Аннотация. На основе расчета и подбора аппарата воздушного охлаждения на существующем производстве, рассмотрено влияние изменения основных геометрических параметров, определяющих конструктивное исполнение аппарата на энергопотребление электродвигателями, металлоёмкость и расчетный коэффициент теплопередачи.

Ключевые слова: аппарат воздушного охлаждения, оребренные трубы, коэффициент теплопередачи, массогабаритные характеристики, энергопотребление.

Lesnoy Denis Vyacheslavovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
denislesnoy1992@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Mannanov Timur Ilnurovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
t.i.mannanov@yandex.ru

Konstantinov Egor Konstantinovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
george.coin2@gmail.com

Mullabaev Kamil Azamatovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
kamil200995@gmail.com

Annotation. Based on the calculation and selection of the air cooler at existing manufacture, the influence of changes in the basic geometric paramets determining the design of the apparatus on the energy consumption of electric motors, metal consumption and the calculated heat transfer coefficient is considered.

Keywords: air cooler, energy consumption, finned tubes, heat transfer coefficient, metal consumption.

Аппараты воздушного охлаждения (АВО) широко применяются в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности с большими сроками эксплуатации [1].

Общий принцип действия АВО, основанный на использовании в качестве охлаждающей среды атмосферного воздуха, предопределил то, что основные конструктивные различия заключаются в способе пространственного расположения самой теплопередающей поверхности, а также по взаимному расположению теплопередающей поверхности и вентилятора, обеспечивающего перемещение охлаждающей среды.

Аппарат воздушного охлаждения состоит из двух основных частей: поверхности охлаждения и системы подачи воздуха, включающей привод. Кроме того, составными частями аппарата являются опорные конструкции, регулирующие и вспомогательные устройства.

По виду взаимного направления движения теплоносителей АВО классифицируются как перекрестноточные аппараты. Теплоносители движутся во взаимно перпендикулярных направлениях.

Охлаждающий воздух проходит однократно через пучок, а горячий технологический продукт движется внутри труб однократно или по многократной схеме. Путь, пройденный теплоносителем без изменения направления движения, называют ходом.

Движение воздуха относительно поверхности теплообмена аппарата принудительное. Однако при низких значениях температуры окружающего воздуха возможна эксплуатация аппаратов при естественной циркуляции.

Аппараты, отличающиеся по взаимному расположению теплообменной поверхности, бывают двух типов – нагнетательного и вытяжного. В аппаратах нагнетательного типа вентилятор расположен до теплообменной секции по ходу воздуха. В этом случае воздух перемещается через теплообменную секцию под действием напора, создаваемого вентилятором. В аппаратах вытяжного воздуха вентилятор расположен после теплообменной секции, а воздух перемещается за счет разряжения, создаваемого вентилятором [2].

Для увеличения внешней поверхности охлаждающих труб (и повышения коэффициента теплоотдачи методом накатки производят оребрение наружной поверхности труб (рис. 1). Площадь наружной поверхности увеличивается в 10–25 раз по сравнению с площадью их внутренней поверхности [3].

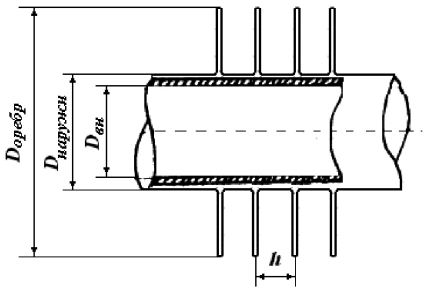


Рисунок 1 – Основные конструктивные размеры оребренных труб:
$D_{вн.}$ – внутренний диаметр труб; $D_{наружн.}$ – наружный диаметр труб; $D_{оребр.}$ – диаметр оребрения;
h – шаг оребрения

В настоящее время очень актуальной является задача повышения эффективности аппаратов воздушного охлаждения. Поставленная задача решается как за счет уменьшения габаритов аппарата, так и за счет уменьшения потребления электроэнергии.

Уменьшение габаритов достигается за счет интенсификации теплообмена со стороны трубного и межтрубного пространства. В данном случае возможны следующие действия: увеличение числа ходов, уменьшение поперечного шага расположения труб, увеличение коэффициента оребрения труб.

Уменьшение потребления электроэнергии достигается за счет уменьшения потерь напора по межтрубному пространству. В данном случае возможны следующие действия: изменение типа обода вентилятора, увеличение диаметра вентилятора, увеличение поперечного шага расположения труб, уменьшение коэффициента оребрения.

В данной работе рассмотрены результаты применения принципов энергосберегающих технологий при проектировании аппаратов воздушного охлаждения.

В таблице 1 приведены основные конструктивные характеристики аппаратов воздушного охлаждения для различных вариантов исполнения и их влияние на полученные расчетные характеристики. В вариантах 1–3 рассмотрен переход от максимально габаритного и металлоемкого варианта к минимально возможному для обеспечения требуемого теплосъема.

Таблица 1 – Основные конструктивные и расчетные характеристики АВО для различных вариантов исполнения

Параметр	Значение		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
1	2	3	4
Тепловая нагрузка, МВт	0,271		
Длина труб, м	8	6	4
Коэффициент оребрения	20	20	20
Количество труб, шт.	356	356	356
Количество рядов труб	8	8	8
Количество ходов	3	4	6
Общий перепад давления в трубном пространстве, кПа	4,513	2,598	7,245
Количество вентиляторов, шт.	2	2	1
Диаметр одного вентилятора, м	2,8	2,8	2,8
Тип обода диффузора	Прямой	Прямой	Прямой
Расход воздуха, кг/ч	199710	224672	184730

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Скорость воздуха в узком сечении, м/с	4,84	7,30	7,38
Потребляемая мощность электродвигателями, кВт	6	30	22
Расчетный коэффициент теплопередачи, Вт/(м^2*К)	4,206	4,904	9,922
Общая поверхность теплообмена, м^2	4995	3726	2457
Масса, кг	17396	14808	10909

Расчеты были произведены в программном модуле «HTRI Xace». Пример результатов расчета на вариант 1 представлен на рисунке 2.

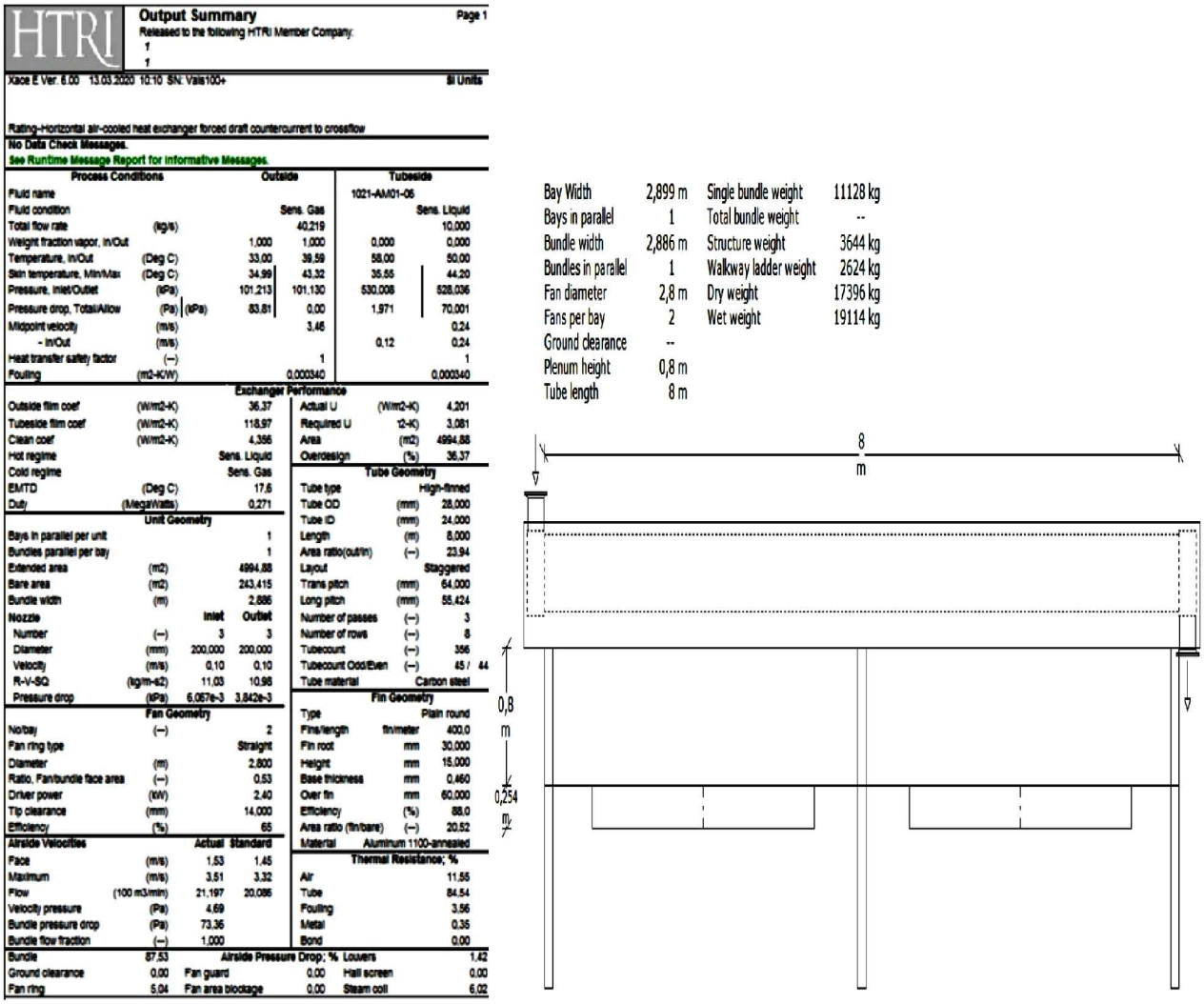


Рисунок 2 – Результаты расчета аппарата воздушного охлаждения в программном модуле «HTRI Xace» на вариант 1

Из результатов, представленных в таблице 1, можно сделать вывод о том, что при фиксированном теплосъёме, осуществляемом в пределах одной позиции, наиболее эффективной с точки зрения уменьшения операционных затрат на потребляемую электроэнергию электродвигателями вентиляторов оказался аппарат, представленный в варианте 1. Но с точки зрения уменьшения массогабаритных характеристик, затрат на заливку фундамента, а также уменьшения капитальных затрат, предпочтителен аппарат, представленный в варианте 3. Также этот вариант является более предпочтительным с точки зрения рационального использования поверхности теплообмена и энергосбережения, ведь, как видно из результатов расчета, представленных выше по тексту, расчетный коэффициент теплопередачи выше в 2,36 раза по сравнению с полученным значением в варианте 1, и составляет 9,922 Вт/(м^2*К), что коррелируется со значениями, рекомендованными для расчета и подбора аппаратов воздушного охлаждения [4].

Литература:

1. Шмеркович В.М. Применение аппаратов воздушного охлаждения при проектировании нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 112 с.

2. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: Справочник / А.Н. Бессонный, Г.А. Дрейцер, В.Б. Кунтыш и др. – СПб. : Недра, 1996. – 512 с.

3. Коньков В.Л. Расчет и проектирование аппаратов воздушного охлаждения установки каталитического крекинга / В.Л. Коньков, О.Н. Кораблева, Л.М. Соболева // 71 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Сборник материалов конференции. – 2018. – С. 639–642.

4. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

References:

1. Shmerkovich V.M. Implication of air coolers in the design of oil refineries and petrochemical plants. – M. : TSNIITneftekhim, 1971. – 112 p.

2. Basics of calculation and design of air-cooled heat exchangers: Handbook / A.N. Bessonny, G.A. Dreytser, V.B. Kuntysh. – SPb. : Nedra, 1996. – 512 p.

3. Konkov V.L. Calculation and design of air coolers for catalytic cracking units. / V.L. Konkov, O.N. Korableva, L.M. Sobolev // 71 all-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and postgraduates of higher educational institutions with international participation. Conference proceedings. – 2018. – P. 639–642.

4. The main processes and apparatuses of chemical technology. Textbook for high schools / A.G. Kasatkin. – 10th ed., Stereotyped, revised. Reprinted from the publication of 1973. – M. : LLC TID «Alliance», 2004. – 753 p.

УДК 66.048.3.069.833

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ ПЕРЕКРЕСТНОТОЧНЫХ НАСАДОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СРЕДЕ ANSYS CFX

●●●●●

RESEARCH OF CROSS-FLOW PACKINGS DESIGNS IN ANSYS CFX

Лесной Денис Вячеславович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
denislesnoy1992@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Константинов Егор Константинович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Муллабаев Камиль Азаматович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Lesnoy Denis Vyacheslavovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
denislesnoy1992@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Mannanov Timur Ilnurovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
t.i.mannanov@yandex.ru

Konstantinov Egor Konstantinovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
george.coin2@gmail.com

Mullabaev Kamil Azamatovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
kamil200995@gmail.com

Аннотация. В данной работе представлено сравнение результатов расчета в Ansys CFX газодинамики прохождения воздуха через элементы перекрестноточной насадки – горизонтально гофрированные просечно-вытяжные листы с перпендикулярным и параллельным направлением гофрирования.

Ключевые слова: Ansys CFX, газодинамика, гофрированные просечно-вытяжные листы, насадка.

Annotation. This article presents a comparison of the calculation results in Ansys CFX of the gas dynamics of air passage through the elements of a crossflow packing – horizontally corrugated expanded metal sheets with perpendicular and parallel corrugation directions.

Keywords: Ansys CFX, corrugated expanded metal sheets, gas dynamics, packing.

Развитие массообменных аппаратов по пути увеличения мощностей при снижении энергозатрат, напрямую связано с разработкой массообменных контактных устройств принципиально нового типа с возможностью регулирования производительности, перепада давления и эффективности одновременно [1].

Для каждого типоразмера перекрёстноточной насадки массообменные (ВЭТТ, КПД) и гидродинамические характеристики приходится определять экспериментально на стендах [2]. Это обстоятельство затрудняет массовое практическое использование перспективных насадок.

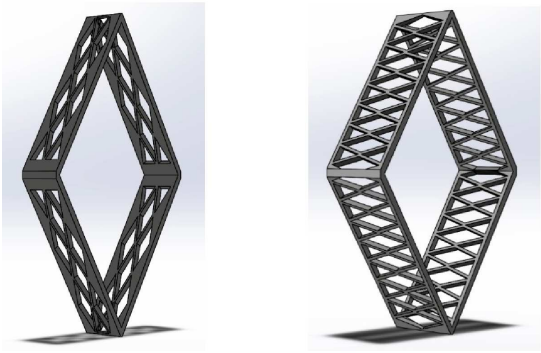
Для определения гидрогазодинамических характеристик в перекрестноточных контактных устройствах, применяется CFD-анализ. В качестве среды моделирования нами был выбран Ansys CFX, так как использование этого программного обеспечения позволяет с помощью конечно-объемного метода решать уравнение неразрывности потока, уравнение сохранения энергии и уравнения Эйлера, Навье-Стокса [3].

В среде моделирования Ansys CFX возможно изучение поведения среды по всему внутреннему объему, что дает возможность проводить исследования для улучшения конструктивного оформления при разработке энергосберегающих технологий [4].

Также в ранее проведенных исследованиях было установлено, что расхождение полученных значений при расчете с использование формулы Вейсбаха и расчете в Ansys CFX были в приемлемом диапазоне [5].

В этой работе рассматривается результаты моделирования газодинамики на примере прохождения воздуха через элементы перекрестноточной насадки – горизонтально гофрированные просечно-вытяжные листы с перпендикулярным и параллельным направлением гофрирования.

На рисунках 1, 2 показаны разработанные модели геометрии просечно-вытяжных листов.



Рисунки 1, 2 – Разработанные модели геометрии просечно-вытяжных листов

В таблице 1 представлена характеристика типов просечно-вытяжных листов, выбранных для расчетов.

Таблица 1 – Характеристика типов просечно-вытяжных листов, выбранных для расчетов

Характеристика	Тип насадки	
	I	II
Направление гофрирования просечно-вытяжных листов	горизонтальное	горизонтальное
Направление просечки на гофрированном листе	перпендикулярное	параллельное
Расположение гофрированных листов	зеркально	зеркально
Характеристические размеры (тип просечно-вытяжного листа), мм	15 x 4 x 1,5	15 x 4 x 1,5
Сумма площадей отверстий в гофрированном просечно-вытяжном листе, мм^2	0,00042	0,00084
Площадь проходного сечения через насадку, мм^2	0,00115	0,00115

На следующем этапе исследований нами были заданы необходимое число элементов и размер расчетной сетки, а также тип. На рисунке 3 показан законченный вариант построенной сетки для горизонтально гофрированных просечно-вытяжных листов с перпендикулярным направлением гофрирования.

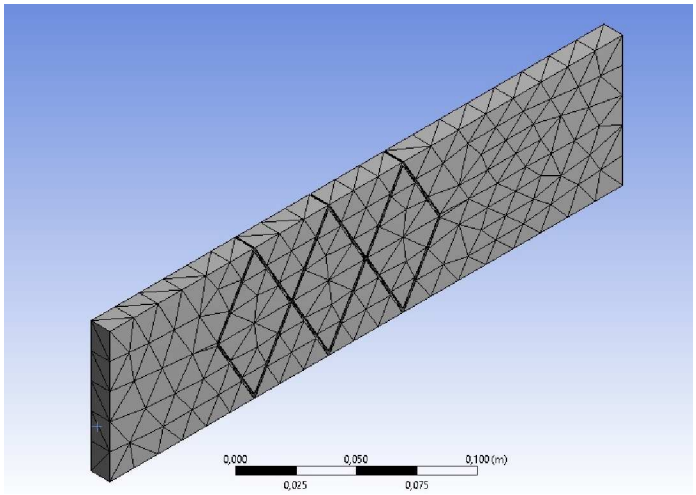


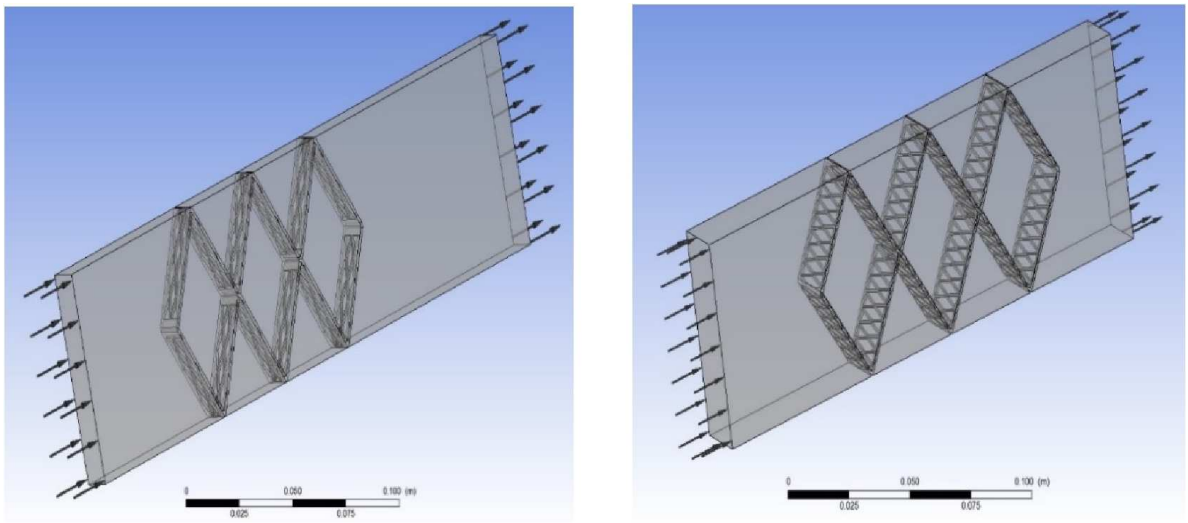
Рисунок 3 – Расчётная сетка горизонтально гофрированных просечно-вытяжных листов с перпендикулярным направлением гофрирования

На основе полученной сетки расчетной модели на следующем этапе осуществлялся расчёт гидродинамики элемента перекрестноточной насадки в системе Ansys CFX.

В качестве среды, проходящей через элемент насадки, был выбран воздух. Также был указан метод моделирования, время проведения эксперимента, шаг записи результатов, места ввода и вывода среды.

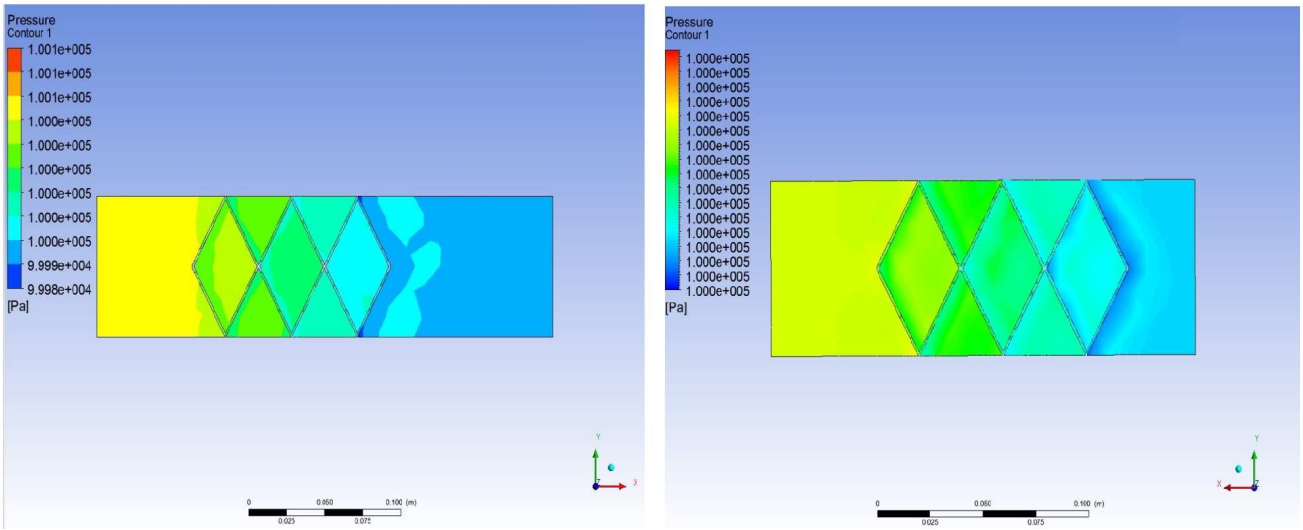
В качестве основной модели расчёта выбрана однофазная модель. Модель предназначена для гидродинамических расчётов, в которых рабочая среда находится только в одной фазе – жидком или газообразном состоянии. В качестве модели турбулентности в программе выбрана k-ε модель, которая является наиболее удачной моделью турбулентности. Для описания турбулентных величин в ней используется система двух нелинейных диффузионных уравнений – для массовой плотности турбулентной энергии (k) и скорости диссипации турбулентной энергии (ε).

На рисунках 4, 5 представлено графическое отображение входа и выхода в рабочую область для элементов перекрестноточной насадки – горизонтально гофрированные просечно-вытяжные листы с перпендикулярное и параллельное направление гофрирования (тип I и тип II соответственно).



Рисунки 4, 5 – Графическое отображение входа и выхода в рабочую область элементов перекрестноточной насадки типа I и II

Для выбранных двух типов элементов перекрестноточной насадки были проведены исследования влияния F-фактора на перепад давления, результаты которых отображаются в среде постпроцессора. Перепад давления, полученный по расчетам в системе Ansys CFX, определялся через оператор «function calculator». На рисунках 6, 7 представлено распределение линий потока газа на элементах перекрестноточной насадки типа I и II.



Рисунки 6, 7 – Распределение линий потока газа на элементах перекрестноточной насадке типа I и II

Основные результаты расчетов для различных вариантов конфигурации элементов перекрестноточной насадки приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчетов перепада давления

Параметр		F-фактор, $Па^{0,5}$
		2,3
Плотность среды, $кг/м^3$		1,29
Скорость на входе м/с		2,02
Удельные потери давления, Па/м	Тип насадки I	36,4
	Тип насадки II	6,8

Из результатов, представленных в таблице 2, можно сделать вывод о том, что элементы перекрестноточной насадки с просечкой, параллельной направлению гофрирования (тип II) обладают меньшим перепадом давления. Что обусловлено меньшим коэффициентом сопротивления, а также большим количеством отверстий (и соответственно большей площадью) в гофрированном просечно-вытяжном листе, возможным к размещению на удельной единице площади просечно-вытяжного листа.

Литература:

1. Чуракова С.К. Классификация контактных устройств с очки зрения организации контакта фаз // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 39–44.

2. Нестеров И.Д. Увеличение выработки пропан-бутановой фракции на Оренбургском ГПЗ за счет замены клапанных тарелок на перекрестноточную насадку в колоннах 374С02 и 374С03 установки 2У-370 / И.Д. Нестеров, С.К. Чуракова, К.Ф. Богатых // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 67–70.

3. Ansys Icem CFD user's manual. [Электронный ресурс]. – URL : https://ru.scribd.com/ document/328170594/Ansys-Icem-Cfd-Users-Manual (дата обращения: 25.02.2020).

4. Лесной Д.В. Начальные этапы исследования конструкции перекрестноточных насадочных элементов в среде Ansys CFX / Д.В. Лесной, С.К. Чуракова // Актуальные проблемы науки и техники – 2018: сборник статей, докладов и выступлений XI Международной научно-практической конференции молодых ученых, Уфа, 2 апреля – 17 мая 2018 г. – Уфа : Издательство «УГНТУ», 2018. – Т. 2. – С. 133–137.

5. Лесной Д.В. Расчет скорости воздуха в узком сечении на сухой ситчатой тарелке провального типа / Д.В. Лесной, С.К. Чуракова // 71 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Сборник материалов конференции, 2018. – С. 339–344.

References:

1. Churakova S.K. Classification of contact devices in terms of phase contact organization // Bashkir chemical journal. – 2011. – Vol. 18. – № 2. – P. 39–44.

2. Nesterov I.D., Churakova S.K., Bogatykh K.F. Increase the production of propane-butane fraction at the Orenburg gas processing plant by replacing the valve plate in cross-flow nozzle in the columns 374C02 and 374C03 installation 2U-370 // Bashkir chemical journal. – 2009. – Vol. 16. – № 3. – P. 67–70.

3. Ansys Icem CFD user's manual. [Electronic resource]. – URL : https://ru.scribd.com/document/ 328170594/Ansys-Icem-Cfd-Users-Manual (accessed: 02.25.2020).

4. Lesnoy D.V Initial stages of the study of the design of crossflow packing elements in Ansys CFX / D.V. Lesnoy, S.K. Churakova // Actual problems of science and technology – 2018: a collection of articles, reports and speeches of the XI International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Ufa, April 2 – May 17, 2018. – Ufa : UGNTU Publishing House, 2018. – V. 2. – P. 133–137.

5. Lesnoy D.V. Calculation of air velocity in a narrow section on a dry sieve plate without overflow devices / D.V. Lesnoy, S.K. Churakova // 71 all-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and postgraduates of higher educational institutions with international participation. Conference proceedings, 2018. – P. 339–344.

УДК 504.55.054:622

ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

●●●●●

ENVIRONMENTAL IMPACT OF THE OIL AND GAS COMPLEX

Лешкович Надежда Михайловна
старший преподаватель
кафедры Нефтегазового дела
имени профессора Г.Т. Вартумяна,
Кубанский государственный технологический университет
NLeshkovich@bk.ru

Арнбрехт Анастасия Эдуардовна
студентка направления подготовки 21.03.01
«Нефтегазовое дело»,
институт Нефти, газа и энергетики,
Кубанский государственный технологический университет
n.arnbrekht@yandex.ru

Викулов Георгий Евгеньевич
студент направления подготовки 21.03.01
«Нефтегазовое дело»,
институт Нефти, газа и энергетики,
Кубанский государственный технологический университет
goshanss@rambler.ru

Аннотация. Статья посвящена экологическим проблемам, обусловленным нефтегазовой промышленностью. Оценена причастность человеческого фактора к аварийным ситуациям. Проведён обзор основных источников загрязнения природной среды при бурении в условиях суши и моря. Рассмотрена экологическая политика стран ЕС, России и Китая. Описаны экологические программы некоторых нефтегазовых компаний РФ, основная задача которых – предотвратить возникновение негативных последствий деятельности нефтегазового предприятия, минимизировать количество отходов на всех стадиях производства нефти и нефтепродуктов и качественно утилизировать их.

Ключевые слова: нефтегазовый комплекс, воздействие на экологию, загрязнение окружающей среды, экологическая политика, экологические программы предприятий, предотвращение негативных последствий.

Leshkovich Nadezhda Mikhailovna
Senior Lecturer of Oil and Gas Engineering Department
named after professor G.T. Vartumyan,
Kuban state technological university
NLeshkovich@bk.ru

Arnbrekht Anastasia Eduardovna
Student training direction 21.03.01
«Oil and gas engineering»,
Institute of Oil, Gas and Energy,
Kuban state technological university
n.arnbrekht@yandex.ru

Vikulov George Evgenievich
Student training direction 21.03.01
«Oil and gas engineering»,
Institute of Oil, Gas and Energy,
Kuban state technological university
goshanss@rambler.ru

Annotation. The article is devoted to environmental problems caused by the oil and gas industry. The involvement of the human factor in emergency situations is estimated. A review of the main sources of environmental pollution during drilling in land and sea. The environmental policy of the EU, Russia and China is considered. The environmental programs of some oil and gas companies of the Russian Federation are described, the main task of which is to prevent the negative consequences of the activity of the oil and gas company, minimize the amount of waste at all stages of the production of oil and oil products and dispose of them in a quality manner.

Keywords: oil and gas complex, environmental impact, environmental pollution, environmental policy, environmental programs of enterprises, prevention of negative consequences.

В настоящее время нефтегазовый комплекс имеет достаточно большое значение для народного хозяйства нашей страны. Однако, несмотря на это он остается потенциально опасным загрязнителем окружающей среды.

Негативное воздействие нефти и газа на основные компоненты окружающей среды (воздух, почву, воду, растения, животных и человека) обусловлено токсичностью природных углеводородов, сопутствующих им элементов и соединений, большим разнообразием химических веществ, используемых в технологических процессах, а кроме того, условиями бурения на нефть и газ, их добычи на промыслах, дальнейшей транспортировки, хранения, переработки и последующего использования.

Все технологические процессы (а именно: разведка, бурение, добыча, сбор, транспорт, хранение и переработка нефти и газа) при определённых условиях могут нарушить естественную экологическую обстановку. Анализ последствий аварийных ситуаций при проведении всех видов работ в области нефтегазовой промышленности свидетельствует о причастности в большинстве случаев человеческого фактора, за исключением, может быть, природного и техногенного факторов (например, шторм, изношенность трубопроводов ввиду коррозии). Нефть, буровой раствор, шлам, сточные воды,

содержащие различные химические соединения, способны опасно воздействовать на воздух, воду, почву, растительный и животный мир и человека.

В процессе освоения месторождений наиболее активное воздействие на природную среду осуществляется в пределах территорий самих месторождений, трасс линейных сооружений (в первую очередь магистральных трубопроводов), в ближайших населённых пунктах. Это приводит к нарушению растительного и почвенного покровов, поверхностного стока и микрорельефа территории. Как следствие, происходят сдвиги в тепловом и влажном режимах грунтовой толщи и к существенному изменению его общего состояния, часто носящем необратимые последствия.

Основные загрязнения при бурении на суше связаны с разливом нефти и нефтепродуктов (дизельного топлива, смазочных масел и т.п.), с химическими реагентами, использующимися для снижения вязкости глинистого бурового раствора, кислотных обработок и т.д.

Источниками загрязнения при бурении на море преимущественно являются органические вещества, попадающие в морскую воду: графит, нефть, сульфит-спиртовая барда (ССБ); неорганические вещества, применяемые при бурении (барит, каустическая сода; смазочные масла); буровые сточные воды, имеющие в своём составе химические реагенты; песок и глина.

Моря и прибрежные воды загрязняются также при бурении и разработке скоплений нефти и газа на шельфе. В момент бурения, введения труб, при установке вершины вышки, а также в период эксплуатации скважин существует определённый риск загрязнения.

Опасным загрязнителем воздуха на нефтяных промыслах по-прежнему остаётся попутно добываемый газ, сжигаемый в факелах. Однако в последнее время его использование значительно возросло и сейчас достигает 80–90 %. При сжигании газа в воздухе образуются вредные долго не рассеивающиеся химические вещества: двуокись углерода, окислы азота и окись углерода. От сжигания сероводородсодержащего газа в воздухе накапливаются ядовитые соединения, которые, выпадая с дождем, отравляют природную среду. Предотвратить вредное влияние сгораемого в факелах попутного газа можно, лишь применив технологию утилизации газа на всех объектах, где добывается нефть.

Как отмечалось ранее, значение нефтегазового комплекса достаточно велико, поэтому очевидна необходимость развития экологической политики. Во многих странах ЕС поощряются меры, направленные на переход от ископаемых видов топлива к возобновляемым источникам. Похожая ситуация наблюдается в Китае, где ряд новых природоохранных норм направлен на уменьшение выбросов двуокиси углерода и на стимулирование использования атомной энергии и энергии возобновляемых источников. В США после катастрофы в Мексиканском заливе на нефтяной платформе «Deepwater Horizon» рассматривается возможность внесения дополнений в законодательство, направленных на принятие мер по повышению промышленной безопасности в отрасли и ужесточению требований к соблюдению природоохранных норм. Эта общая тенденция нашла отклик и в нашей стране. Так, в ноябре 2012 года в силу вступило Постановление Правительства № 1148, согласно которому нефтяным компаниям поставлен барьер утилизации попутного нефтяного газа равный 95 %, за его сжигание на факелах нефтяники вносят в бюджет РФ повышенную плату, достигающую десятков миллиардов рублей по отрасли. Вместе с тем постановление предусматривает снижение платежей, если компания реализует проекты, направленные на повышение уровня его утилизации.

Экологические программы в нефтегазовых компаниях сегодня включают в себя большой комплекс разнонаправленных мероприятий, общая задача которых заключается в предотвращении самого возникновения негативных последствий деятельности компании: загрязнения воздуха опасными выбросами, почвы и водоёмов – в результате разливов нефти и т.д. Не менее важный этап – это минимизация количества отходов на всех стадиях производства нефти и нефтепродуктов и их качественная утилизация.

Очевидно, что реализация конкретных мер, целью которых является сохранение окружающей среды, отражает уровень развития как отдельных компаний, так и государства и общества в целом.

В последние годы многие из нефтяных компаний России проводят большую профилактическую деятельность, а также работу по ликвидации загрязнений нефтью, нефтепродуктами и выбросами газа, внося существенный вклад в улучшение окружающей среды в местах проведения различных видов работ нефтегазовых предприятий.

Так, экологическое направление является одним из важных аспектов региональной политики ПАО «Газпром». Оно предусматривает создание мер по обеспечению экологической безопасности объектов газовой промышленности и проведению комплекса мероприятий по снижению техногенного воздействия на окружающую среду и местное население. К задачам данного экологического направления относятся:

- внедрение экологически безопасных технологий;
- сокращение выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду при добыче, переработке, подземном хранении, транспортировке и использованию газа;
- совершенствование методов рекультивации земель;

● организация медико-экологических последствий техногенного воздействия на окружающую среду и население и т.д.

Результатом природоохранной деятельности ПАО «Газпром» является то, что наряду с большими производственными показателями на протяжении последних лет снижается негативное воздействие на окружающую среду.

Нефтяная компания ПАО «Сургутнефтегаз» обладает уникальными технологиями рекультивации промышленных отходов и шламовых амбаров, располагает современной техникой и оборудованием для осуществления природоохранной деятельности. Обезвреженные отходы в качестве вторичного сырья используются для переработки и получения, например, строительных материалов. На предприятиях компании утилизируется более 90 % всей добычи попутного газа. Это достигается за счёт строительства газотурбинных электростанций. Усилия компании также направлены на предотвращение загрязнения водных объектов сточными промышленными водами и жидкими отходами производства.

Главные принципы экологической политики нефтяной компании ПАО «Сургутнефтегаз» – рациональное использование природных ресурсов и достижение уровня промышленной и экологической безопасности, соответствующего современным международным нормам. Поэтому необходимо решить большие и сложные задачи, направленные на сохранение экологического равновесия в условиях расширяющейся производственной деятельности.

Результаты природоохранных мероприятий, проведённых компанией в последние годы, показали их высокую эффективность в области сохранения обитания в регионах, где осуществляется нефтегазовое производство.

Литература:

1. Алиев В.К., Савенок О.В., Сиротин Д.Г. Влияние надёжности нефтепромыслового оборудования на экологическую безопасность разработки северных нефтегазовых месторождений. – Краснодар : Изд. ФГБОУ ВПО «КубГТУ», 2016. – 135 с.

2. Алиев В.К., Савенок О.В., Сиротин Д.Г. Экологическая безопасность при разработке северных нефтегазовых месторождений. – М. : Инфра-Инженерия, 2019. – 128 с.

3. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.

4. Гриценко А.И., Акопова Г.С., Максимов В.М. Экология. Нефть и газ. – М. : Наука, 1997. – 597 с.

5. Абдукадирова Ф.Б., Турапова Н. Экологический мониторинг и его задачи // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 25–27.

6. Арифжанова М., Аюпова М., Усманова Г. Некоторые аспекты оценки состояния экологической безопасности нефтегазовых объектов // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 95–96.

7. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Экологические проблемы при разработке месторождений сланцевых углеводородов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 9. – С. 39–42.

8. Баянова Г.Ф., Алексеева Е.А. Состояние экологии нефтегазодобывающего комплекса и улучшение её обстановки // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 17–18.

9. Березовский Д.А., Панцарников Д.С., Савенок О.В. Экологическое обоснование проектных документов по разработке газовых месторождений Краснодарского края // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 34–35.

10. Котельников А.С. Экологические риски при морской добыче нефти и газа // Сборник лучших научных работ молодых учёных Кубанского государственного технологического университета, отмеченных наградами на конкурсах / отв. ред. С.А. Калманович. – Краснодар : ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2018. – С. 60–63.

11. Поварова Л.В., Приходько М.Г. Савенок О.В. Факторы, обуславливающие экологическую опасность нефтедобычи // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 28–32.

12. Поварова Л.В., Кусов Г.В. Нормативно-техническое регулирование экологической безопасности в нефтегазовой отрасли // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 4. – С. 195–216.

13. Савенок О.В., Кошелев А.Т. Методы мониторинга природной среды нефтедобычи и разработка структуры экологической компоненты с прогнозной составляющей // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 5. – С. 30–36.

14. Савенок О.В. Разработка принципов геоэкологической информационной системы для нефтедобычи с трудноизвлекаемыми запасами и осложнёнными условиями эксплуатации // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 8. – С. 38–43.

15. Яковлев А.Л., Панцарников Д.С., Савенок О.В. Задачи по выходу из экологического кризиса в России и обеспечения экологической безопасности // Сборник тезисов Юбилейной 70-ой Международной молодёжной научной конференции «Нефть и газ – 2016», приуроченной к III Национальному нефтегазовому форуму (18–20 апреля 2016 года, г. Москва). Секция 9 Правовое обеспечение развития нефтегазовой промышленности. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2016. – Т. 3. – С. 204.

References:

1. Aliyev V.K., Savenok O.V., Sirotin D.G. Influence of oilfield equipment reliability on ecological safety of northern oil and gas fields development. – Krasnodar : FGBOU VPO «KubGTU» Publishing House, 2016. – 135 p.

2. Aliev V.K., Savenok O.V., Sirotin D.G. Ecological safety at development of northern oil and gas fields. – M. : Infra-Engineering, 2019. – 128 p.

3. Ecology at construction of the oil and gas wells: textbook for students of higher educational institutions / A.I. Bulatov [et al.]. – Krasnodar : «Enlightenment-South» LLC, 2011. – 603 p.

4. Gritsenko A.I., Akopova G.S., Maximov V.M. Ecology. Oil and gas. – M. : Nauka, 1997. – 597 p.

5. Abdukadirova F.B., Turapova N. Ecological monitoring and its tasks // Bulatovskie readings. – 2018. – V. 5. – P. 25–27.

6. Arifzhanova M., Ayupova M., Usmanova G. Some aspects of the ecological safety assessment of the oil and gas objects // Bulatovskie readings. – 2017. – V. 4. – P. 95–96.

7. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Ecological problems at development of the oil shale hydrocarbon deposits // Environment protection in the oil and gas complex. – 2015. – № 9. – P. 39–42.

8. Bayanova G.F., Alekseeva E.A. Ecology condition of the oil and gas extracting complex and improvement of its conditions // Bulatovskie readings. – 2017. – T. 4. – P. 17–18.

9. Berezovsky D.A., Pantsarov D.S., Savenok O.V. Ecological substantiation of the project documents on development of the Krasnodar region gas fields (in Russian) // Collection of reports of the IV International scientific-practical conference with elements of a scientific school for young people «Environmental problems of oil production – 2014». (21–23 October 2014, Ufa). – Ufa : «RIC USTU» Publishing House, 2014. – P. 34–35.

10. Kotelnikov A.S. Environmental risks in offshore oil and gas production // Collection of the best scientific papers of young scientists of the Kuban State Technological University, awarded at the competitions / edited by S.A. Kalmanovich. – Krasnodar : FSBOU VO «Kuban State Technological University», 2018. – P. 60–63.

11. Povarova L.V., Prikhodko M.G. Savenok O.V. Factors causing ecological danger of oil production // Collection of reports of the IV International scientific-practical conference with elements of scientific school for young people «Ecological problems of oil production – 2014». (21–23 October 2014, Ufa). – Ufa : «RIC USTU» Publishing House, 2014. – P. 28–32.

12. Povarova L.V., Kusov G.V. Normative and technical regulation of ecological safety in oil and gas industry // Nauka. Technique. Technologies (polytechnical bulletin). – 2018. – № 4. – P. 195–216.

13. Savenok O.V., Koshelev A.T. Methods of the oil production natural environment monitoring and development of the ecological component structure with a predicted component // Construction of the oil and gas wells on land and at sea. – 2013. – № 5. – P. 30–36.

14. Savenok O.V. Development of the geoecological information system principles for the oil production with the hard-to-recover reserves and the complicated operation conditions // Environment protection in the oil and gas complex. – 2013. – № 8. – P. 38–43.

15. Yakovlev A.L., Pantsarnikov D.S., Savenok O.V. Tasks to overcome the ecological crisis in Russia and ensure environmental safety // Collection of theses from the 70th International Youth Scientific Conference «Oil and Gas – 2016», dedicated to the III National Oil and Gas Forum (18–20 April 2016, Moscow). Section 9 Legal support of oil and gas industry development. – M. : Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2016. – V. 3. – P. 204.

УДК 504:665.6/7

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОПАСНОСТИ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ, ХРАНЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

●●●●●

ENVIRONMENTAL HAZARDS IN THE TRANSPORTATION, STORAGE AND PROCESSING OF OIL AND OIL PRODUCTS

Лешкович Надежда Михайловна
старший преподаватель
кафедры Нефтегазового дела
имени профессора Г.Т. Вартумяна,
Кубанский государственный технологический университет
NLeshkovich@bk.ru

Арнбрехт Анастасия Эдуардовна
студентка направления подготовки 21.03.01
«Нефтегазовое дело»,
институт Нефти, газа и энергетики,
Кубанский государственный технологический университет
n.arnbrekht@yandex.ru

Викулов Георгий Евгеньевич
студент направления подготовки 21.03.01
«Нефтегазовое дело»,
институт Нефти, газа и энергетики,
Кубанский государственный технологический университет
goshanss@rambler.ru

Аннотация. Статья посвящена актуальным экологическим опасностям, возникающим при транспортировке, хранении и переработки нефти и нефтепродуктов. Рассмотрены основные виды аварийных ситуаций, проведен анализ их причин, а также следствий для окружающей среды. Описаны принципиальные меры для обеспечения надежной работы специального оборудования, а также для предотвращения или минимизации негативных последствий, которые оказывают негативное воздействие на атмосферу и могут нарушить природные обстановки в водоемах и почве.

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты; экологические опасности; транспортировка нефти; хранение и переработка; аварийные ситуации; причины аварий; загрязнение окружающей среды; источники загрязнений; защитные мероприятия.

Leshkovich Nadezhda Mikhailovna
Senior Lecturer of Oil and Gas Engineering Department
named after professor G.T. Vartumyan,
Kuban state technological university
NLeshkovich@bk.ru

Arnbrekht Anastasia Eduardovna
Student training direction 21.03.01
«Oil and gas engineering»,
Institute of Oil, Gas and Energy,
Kuban state technological university
n.arnbrekht@yandex.ru

Vikulov George Evgenievich
Student training direction 21.03.01
«Oil and gas engineering»,
Institute of Oil, Gas and Energy,
Kuban state technological university
goshanss@rambler.ru

Annotation. The article is devoted to current environmental hazards arising from the transportation, storage and processing of oil and petroleum products. The main types of emergencies are considered, an analysis of their causes, as well as environmental consequences, is carried out. Fundamental measures are described to ensure the reliable operation of special equipment, as well as to prevent or minimize the negative consequences that have a negative impact on the atmosphere and can disrupt the natural environment in water bodies and soil.

Keywords: oil and oil product; environmental hazards; oil transportation; storage and processing; emergency situations; causes of accidents; environmental pollution; sources of pollution; protective measures.

В результате нарушения технологического режима при транспортировании, хранении и переработке углеводородного сырья обычно возникают наиболее тяжёлые по своим последствиям аварийные ситуации, отрицательно влияющие на экологическую обстановку окружающей среды, биоту и здоровье человека. Вследствие этого возникает необходимость правильного и тщательного выполнения мер по предотвращению аварий на транспорте, при хранении и переработке нефти и газа.

Аварийные ситуации в нефтегазовом комплексе происходят относительно часто. Наиболее часто встречающимися обуславливающими их причинами являются поломки, коррозия и обветшалость трубопроводов и сопутствующего оборудования, устаревшее оборудование ряда нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Также аварийные ситуации могут определяться человеческим фактором.

Для предупреждения аварий при транспортировке, хранении и переработке нефти и газа применяют комплекс защитных мероприятий, к числу которых относятся:

1) герметизация всей системы по добыче, транспорту и промысловой подготовке газа до подачи его в магистральный трубопровод;

2) отключение оборудования и установок при нарушении технологического режима (их блокировка при аварийной ситуации);

3) применение установок по улавливанию паров нефти и нефтепродуктов (нефтеловушки и т.п.);

4) использование отражательно-тепловой защиты резервуаров от солнечной радиации, что достигается применением плавающих крыш, соответствующей окраски наружных и внутренних поверхностей резервуаров, устройством экранов-отражателей;

5) нанесение специальных антикоррозийных покрытий, препятствующих разрушению трубопроводов и трубомагистралей (т.е. применение ингибиторов коррозии).

Наиболее опасные последствия для людей и окружающей природы возникают при авариях во время транспортировки нефти и нефтепродуктов морским путём. Крупным источником загрязнения морей являются аварии и катастрофы танкеров, причинами которых нередко является изношенность самих судов и человеческий фактор. При авариях происходит разлив нефти, которая загрязняет не только море, но близлежащие берега, пляжи. Следствием этого служит многочисленная гибель мелких живых организмов, морской флоры и фауны, птиц, а также значительный ущерб рыбному промыслу, флоре и фауне береговой зоны и рекреационным зонам. Поэтому в случае повреждения судна или его оборудования разработаны послеаварийные меры, главными из которых являются:

1) перемещение нефти из повреждённого судна в другой отсек танка с последующей перекачкой углеводородов на неповрежденный танкер;

2) ремонт пробоин, полученных в результате внештатной ситуации;

3) перекрытие трубопроводов, связанных с поврежденным танком.

Наиболее распространенным способом борьбы с разливами нефти и мусором является механический сбор, осуществляемый специальными судами различной конструкции. Однако механический сбор нельзя назвать эффективным способом очистки загрязненной территории. С его помощью удается убрать немногим больше половины объема общего разлива – только обширные нефтяные пятна с небольшим по толщине слоем нефти.

Помимо механического сбора, существует ряд способов борьбы с загрязнением моря нефтепродуктами, основанных на использовании физико-химических свойств нефти. Так, обработка нефтяного пятна поверхностно-активными веществами вызывает деградацию нефти и нефтепродуктов, т.е. процесс изменения их свойств: испарение, растворение, осаждение, окисление кислородом атмосферы и воды, разложение их в воде и на дне.

Возможным является применение сорбентов, способных впитывать и удерживать нефть, таких как сухой торф, различные синтетические материалы. Адсорбенты – угольная пыль, каолин, песок – служат для потопления впитанной ими нефти или нефтепродуктов. Однако эффективность прослеживается лишь при небольшой толщине нефтяной плёнки.

Находит применение также и пожирающая нефть бактерия Синтия, открытие которой произошло в 2011 году после аварии на нефтяной платформе «Deepwater Horizon» в Мексиканском заливе. Бактерии, которыми засыпают загрязнённый участок дна, съедают нефть, которую не удалось собрать другими способами, после чего сами становятся кормом для беспозвоночных организмов. Считается, что при любой температуре воды и на любой глубине эти бактерии могут перерабатывать нефть, выделяя в ходе этого углекислый газ.

В Японии создана уникальная технология, позволяющая в короткие сроки ликвидировать гигантское нефтяное пятно. Основным компонентом применяемого реактива ASWW является особым образом обработанная рисовая шелуха. Распыленный по поверхности препарат в течение получаса всасывает в себя выброс и превращает в густую массу, которая в дальнейшем счищается простой сетью.

В настоящее время магистральные нефтепроводы занимают значительное место в общей транспортной системе страны, оставаясь основным видом транспорта нефти. Развитие сети магистральных нефтепроводов сопровождается непрерывным повышением уровня их технической оснащённости. Высокие темпы развития трубопроводного транспорта неразрывно связаны с выполнением комплекса мероприятий по охране окружающей среды. Однако несмотря на значительные преимущества (наименьшие потери нефти по сравнению с другими видами транспорта), при транспортировании нефти по магистральным трубопроводам имеют место загрязнения атмосферы, водоемов и почвы. Основными причинами являются:

- выбросы лёгких углеводородов и сернистых соединений при заполнении резервуаров и температурных колебаниях газового пространства резервуаров и поверхности нефти;
- испарение нефти с поверхности загрязнённых сточных вод при утечках и аварийных разливах, в результате чего часть нефти может уноситься ливневыми талыми водами в водоёмы;
- продукты зачистки трубопроводов и резервуаров от парафино-смолистых отложений и т.д.

Источниками загрязнения окружающей среды на перекачивающих станциях и нефтеналивных пунктах могут служить средства налива (шланги), различные емкости для хранения нефти и нефтепродуктов, очистные сооружения. Потенциальным источником загрязнения также является и технологическое оборудование.

При авариях магистральных нефтепроводов загрязняется значительная территория, и нефть, впитываясь в грунт, наносит пагубное воздействие на верхние слои почвы, отравляет подземные воды. При испарении разлившейся нефти атмосфера загрязняется лёгкими углеводородами. В отдельных случаях нефть может попасть непосредственно в водоемы и весьма негативно сказаться на местной флоре и фауне. Поэтому в целях сохранения экологического равновесия окружающей среды запрещено проектирование створа перехода в местах нереста рыбы. Предусмотрены повышенные требования к обеспечению устойчивости нефтепровода. Вследствие этого правильная техническая эксплуатация подводных нефтепроводов обеспечит безаварийную работу переходов и защиту окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

К сожалению, к частым видам аварийных ситуаций относятся и пожары. Главной особенностью предприятий по переработке углеводородного сырья является наличие потоков пожаровзрывоопасных продуктов и сырья, создающих опасности возникновения крупных аварий. Несмотря на совершенствование систем противопожарной безопасности, количество аварий постоянно возрастает. Крупные аварии и сопровождающие их пожары и взрывы на производствах, связанных с переработкой углеводородного сырья, в большинстве случаев происходят из-за утечек горючей жидкости или углеводородного газа, возникающих преимущественно вследствие нарушения правил техники безопасности и пожарной безопасности (33 %) и некачественного монтажа и ремонта оборудования (22 %).

Пожаровзрывоопасность отдельных блоков наружных технологических установок определяется характером сырья и готовой продукции, параметрами технологического процесса и особенностями оборудования. Источниками воспламенения газовоздушных смесей на открытых технологических установках в большинстве случаев являются: нагретая до высокой температуры поверхность технологического оборудования (36,8 %); открытый огонь печей (22,8 %).

С увеличением объемов производства, транспортировки и хранения углеводородов растёт число пожаров, отличающихся большой длительностью, как правило, выбросом пожаровзрывоопасных веществ в атмосферу и загазованностью территории открытых технологических установок. Особенно страшны пожары в местах большого скопления нефти и нефтепродуктов (на нефтехранилищах, нефтебазах и терминалах). Для их предупреждения хранилища углеводородов оснащены стационарным пожарным депо, водонасосной станцией, а также очистными сооружениями для очистки территории от нефти и нефтепродуктов.

Литература:

1. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. – М. : Химия, 2002. – 608 с.
2. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
3. Кесельман Г.С., Махмудбеков Э.А. Защита окружающей среды при добыче, транспорте и хранении нефти и газа. – М. : Недра, 1981. – 256 с.
4. Экология : учебно-методическое пособие для студентов высших учебных заведений / З.И. Тюхтенева [и др.]. – Краснодар : Изд. КубГТУ, 2009. – 127 с.
5. Абдукадирова Ф.Б., Турапова Н. Экологический мониторинг и его задачи // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 25–27.
6. Арифжанова М., Аюпова М., Усманова Г. Некоторые аспекты оценки состояния экологической безопасности нефтегазовых объектов // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 92–94.
7. Звягинцева А.В., Самофалова А.С. Проблемы обеспечения экологической безопасности при транспортировке нефтепродуктов железнодорожным транспортом // Материалы III школы-семинара молодых учёных «Фундаментальные проблемы системной безопасности»: в 2 частях (26–28 мая 2016 года, г. Елец). – Елец : Издательство Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина, 2016. – Часть II. – С. 244–249.
8. Кочетова Ж.Ю., Кравченко А.А., Верхов С.В. Влияние нефтезагрязнения на почву и способы её рекультивации // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 4. – С. 67–70.
9. Липский В.К., Спиридёнок Л.М. Стационарные рубежи удержания разлившейся нефти на реках // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 178–182.
10. Первухин П.А. Аспекты обеспечения экологической безопасности при добыче, транспортировке и хранении нефтепродуктов // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2009. – № 4. – С. 17–21.
11. Петров И.В., Харченко В.А. Проблемы обеспечения экологической безопасности при транспортировке нефтепродуктов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 8. – С. 124–128.
12. Поварова Л.В. Экологические риски, связанные с эксплуатацией нефтяных месторождений // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник), 2018. – № 2. – С. 112–122.
13. Савенок О.В., Поварова Л.В., Приходько М.Г. Факторы, обуславливающие экологическую опасность нефтедобычи // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной

школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : изд-во «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 28–32.

14. Штенгауэр О.В., Шендалева Е.В. Оценка экологических рисков при транспортировке, хранении нефти и нефтепродуктов // Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвящённой 90-летию Росстандарта и 170-летию метрологической службы России «Стандартизация, метрология и управление качеством» (20 мая 2015 года, г. Омск). – Омск : Издательство Омского государственного технического университета, 2015. – С. 273–277.

References:

1. Abrosimov A.A. Ecology of hydrocarbon systems processing. – Moscow: Chemistry, 2002. – 608 p.
2. Ecology in the construction of oil and gas wells: a textbook for university students / A.I. Bulatov [et al.]. – Krasnodar : Enlightenment-South LLC, 2011. – 603 p.
3. Keselman G.S., Mahmudbekov E.A. Environment protection during oil and gas production, transportation and storage. – M. : Nedra, 1981. – 256 p.
4. Ecology: educational and methodical manual for students of higher educational institutions / Z.I. Tyukhteneva [et al.]. – Krasnodar : Kuban State Technical University Publishing House, 2009. – 127 p.
5. Abdukadirova F.B., Turapova N. Ecological monitoring and its tasks // Bulatovskie readings. – 2018. – Vol. 5. – P. 25–27.
6. Arifzhanova M., Ayupova M., Usmanova G. Some aspects of the ecological safety assessment of the oil and gas objects // Bulatovskie readings. – 2017. – V. 4. – P. 92–94.
7. Zvyagintseva A.V., Samofalova A.S. Problems of ecological safety during transportation of oil products by rail // Proceedings of the III school-seminar of young scientists «Fundamental problems of system safety»: in 2 parts (May 26–28, 2016, Elets). – Elets : Publishing house of I.A. Bunin State University of Elets, 2016. – Part II. – P. 244–249.
8. Kochetova Zh.Yu., Kravchenko A.A., Verkhov S.V. Influence of the oil pollution on the soil and the methods of its recultivation // Bulatovskie readings. – 2019. – V. 4. – P. 67–70.
9. Lipskiy V.K., Spiridyonok L.M. Stationary boundaries of the oil spill retention on the rivers // Bulatovskie readings. – 2017. – V. 4. – P. 178–182.
10. Pervukhin P.A. Aspects of ecological safety provision at extraction, transportation and storage of oil products // Fires and emergencies: prevention, liquidation. – 2009. – № 4. – P. 17–21.
11. Petrov I.V., Kharchenko V.A. Problems of ecological safety provision at oil products transportation // Mountain information-analytical bulletin. – 2007. – № 8. – P. 124–128.
12. Povarova L.V. Ecological risks connected with the oil fields exploitation (in Russian) // Nauka. Technique. Tekhnologii (Polytechnical bulletin), 2018. – № 2. – P. 112–122.
13. Savenok O.V., Povarova L.V., Prikhodko M.G. Factors causing ecological danger of oil production // Collection of reports of the IV International Scientific Conference with elements of a scientific school for young people «Environmental problems of oil production – 2014». (21–23 October 2014, Ufa). – Ufa : «RIC USTU», 2014. – P. 28–32.
14. Stengauer O.V., Shendaleva E.V. Estimation of ecological risks during transportation, storage of oil and oil products // Materials of the All-Russian scientific and technical conference devoted to the 90th anniversary of Rosstandart and 170th anniversary of metrological service of Russia «Standardization, metrology and quality management» (May 20, 2015, Omsk). – Omsk : Publishing house of Omsk State Technical University, 2015. – P. 273–277.

УДК 519.876.330.115

ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПИРОЛИЗА

●●●●●

OPTIMAL PYROLYSIS TECHNOLOGICAL PROCESS CONTROL

Магеррамова Тамелла Мустафа кызы
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Управление и инженерия систем»,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
tamellatm@gmail.com

Аббасов Ульви Тейюб оглы
магистр,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
ulvi.abbasov.313.97@gmail.com

Аннотация. На основе всестороннего анализа функционирования крупнотоннажного производства этилена и пропилена ЭП-300 исследуется печь пиролиза как объект управления. Даются принципы построения математической модели и математическая постановка задачи оптимизации исследуемого технологического процесса. Рассматриваются также вопросы разработки автоматизированной системы управления процессом пиролиза.

Ключевые слова: автоматизированные системы управления, пиролизная печь, технологический процесс, стандартный пакет программ, объект управления, оптимальное управление.

Magarramova Tamella Mustafa
Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
tamellatm@gmail.com

Abbasov Ulvi Teyyub
Master,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
ulvi.abbasov.313.97@gmail.com

Annotation. Based on a comprehensive analysis of the functioning for the large-capacity production of ethylene and propylene EP-300, the pyrolysis furnace is investigated as a control object. The principles of constructing a mathematical model and the mathematical statement of the optimization problem for the researched technological process are given. The issues of developing an automated pyrolysis process control system are also considered.

Keywords: automated control systems, pyrolysis furnace, technological process, standard software package, control object, optimal control.

В настоящее время, практически во всех отраслях промышленности широко используются автоматизированные системы управления производственными процессами.

Рассмотрим один из важных и основных этапов этиленового производства – этап автоматизации оптимального управления технологическими процессами, функционирующими в пиролизных печах.

Ход технологического процесса происходит следующим образом: сырье (смесь первичного переработанного бензина с газовым бензином в соотношении 3 : 1 и др.) под давлением 7 ÷ 9 кг/см^2 с сырьевого амбара J-70, пройдя через электрический вентиль N5, далее подается в свободное межтрубное пространство теплообменника Т-7/3, где он за счет циркулирующего котельного масла, нагреваясь до 120 ^{o}С подается в общий коллектор печей F11 ÷ F14. После теплообменника Т-7/3 температура бензина должна быть на таком уровне, чтобы он, проходя через диафрагму, не закипел.

Бензин, попадая в 1-ый отдел камеры печей, нагревается до температуры 175 ^{o}С и испаряется до 40 %. На выходе 1-го отдела камеры он разбавляется с водяным паром и, проходя через 5-ый отдел конвекционной камеры, здесь, нагреваясь до температуры 268 ^{o}С, подается в 6-ой отдел. Далее здесь четыре независимых потока разделяется на другие четыре потока и, нагреваясь до 576 ^{o}С, направляются в радиационную камеру.

На выходе печи потоки A, B, C и D соединяясь, пирогаз с температурой до 825 ^{o}С попадает в печи F11 ÷ F14, где в смеси с питательной водой охлаждается до температуры 350 ÷ 450 ^{o}С. Быстрое охлаждение пирогаза необходимо для прерывания вторичных реакций, приводящих к потерям основных целевых продуктов. В результате охлаждения образуются насыщенные пары высокого давления.

Топливный газ из сепаратора Е-40 с температурой 80 ÷ 90 ^{o}С поступает в общий коллектор, откуда в каждую из печей в отдельности посредством электрического вентиля М3 подается на исполнительный клапан регулятора давления НО (нормально открытый). С помощью данного клапана регулятора давления для всех свечей и, в одно и то же время, регулируется расход топливного газа. Это же, в свою очередь, завися от температуры потока «С» потока пирогаза, осуществляется изменением давления до клапана. В остальных трех потоках пирогаза выходные температуры корректируются расходом сырья посредством клапана регулятора расхода.

По мере сгорания топлива образующиеся дымовые газы, проходя через конвекционную камеру, отдавая свое тепло сырью и питательной воде с температурой 230 ÷ 300 ^{o}С, поступает в общую ды-

моходную трубу и выбрасывается далее в атмосферу. Для определения необходимого коэффициента избыточного воздуха в проходе печи устанавливается система регулирования вакуума.

Для предотвращения контакта газонаполненной атмосферы с источником открытого пламени и создания паровой завесы вдоль радиационной камеры печи предусмотрена подача пара высокого давления 3,5 кг/см^2.

Питательная вода нагревается до температуры 170 ^{o}С и под давлением 16,2 МПа подается в общий коллектор, оттуда распределяясь по печам поступает в Экономайзер (ЭКО), состоящего из 2-ой и 4-ой секций конвекционной камеры. Здесь вода нагревается до 328 ^{o}С и поступает в паровые барабаны V11 ÷ V14. Для отделения пара высокого давления от капелек воды и безаварийной работы испарительного аппарата предусмотрено создание запасного резервуара воды.

В барабанах уровень воды поддерживается посредством системы клапанов, один из которых установлен на линии поступления питательной воды в ЭКО печи, а другой – на линии сброса остаточной воды в емкость V01. Из барабанов вода самотеком поступает в испарительный аппарат, откуда затем испаряется за счет тепла охлаждающего пирогаза и, полученная смесь воды с паром, снова возвращается в барабан для разделения.

В рассматриваемом технологическом процессе, выбрав регулируемые и контролируемые параметры, для их определения используются современные контрольно-измерительные приборы.

Исследовав печь пиролиза как объект управления, разработав его математическую модель, дается математическая постановка задачи оптимизации рассматриваемого технологического процесса.

Для решения поставленной задачи разработаны линейные и нелинейные математические модели. Для использования математической модели на режимные параметры накладываются соответствующие ограничения.

Использовав стандартные пакеты программ, определяются регрессионные коэффициенты модели и математическая модель проверяется на адекватность.

Одним из основных стадий в производстве этилена считается процесс пиролиза. Во время протекания процесса пиролиза в печах, использующих в качестве сырья первичный переработанный бензин и смесь газового бензина, осуществляется их разделение под высоким давлением и температуре [1].

В настоящее время на заводе Этилен-пропилен Производственного Объединения АЗЕРХИМИЯ проводятся работы по модернизации. В связи со всеобъемлющей модернизацией, наряду с технологией первичной переработки, предусмотрена также модернизация и совершенствование систем управления им.

Здесь также предусмотрена реализация задачи управления пиролизными печами в виде комплекса автоматической системы управления. При решении данной задачи сталкиваются с нижеследующими проблемами:

– точность используемых измерительных приборов контроля и других средств автоматики ниже необходимого;
– частые запаздывания в контурах автоматического регулирования;
– низкое качество сжатого воздуха, передаваемого в пневматическую систему.

Если взять за основу все вышеперечисленные проблемы, для решения вышепоставленной задачи с помощью местных измерительных приборов контроля и средств автоматики, составляющих существующую пневмоавтоматическую систему, невозможно одновременно с измерением создать систему оптимального управления и оперативного контроля [2].

Для выполнения вышеуказанных требований используется система автоматизированного управления «ControlLogix 5580», разработанная фирмой «Allen-Bradley».

В соответствии с требованиями современных интеллектуальных машин и оборудований, контроллеры фирмы “ControlLogix 5580” в производстве обеспечивают более быстрое системное представление, производительность и безопасность.

Автоматизированная система управления «ControlLogix 5580» – многоуровневая [3]. Одним из этих уровней является непосредственное управление технологическим процессом, то есть посредством процессора на основе информации, собранной во всех первичных датчиков и ее соответствующей переработки, полученные управляющие воздействия подаются на соответствующие исполнительные механизмы.

На самом высшем уровне, требующая высокую точность результата вычислений, решение поставленной задачи осуществляется с помощью этой системы. Автоматизированная система управления «ControlLogix 5580» выполняет нижеследующие основные функции:

– контроль оператором за технологическим процессом посредством одного окна;
– проведение мониторинга и управление процессом в системе;
– формирование конфигурации системы;
– связь инженер-технолога непосредственно с рассматриваемой системой;

– создание условий для невозможности контроля за системой со стороны обслуживающего персонала;

– слежение со стороны инженер-технолога за такими проблемами, которые не поддаются данной системой диагностике и осуществление собственно самой диагностики;

– построение математической модели, осуществление оптимального и планированного управления рассматриваемым технологическим процессом.

В системе управления в качестве программы отражения информации использовался стандартный пакет программ, предлагаемый фирмой «Allen-Bradley». Система адаптируется к используемой программе только для ввода данных. С этой целью используется стандартное программное обеспечение.

Следует отметить, что в автоматизированных системах управления «ControlLogix 5580» используются очень мощные 18-ти и 32-хбитовые процессоры [4]. Такие современные мощные микропроцессоры используются для решения задач управления очень сложными производственными процессами.

Основную концепцию построения автоматизированной системы управления «ControlLogix 5580», использующей принципы обратной связи, можно продемонстрировать на нижеперечисленных примерах:

– обеспечение контроля за технологическим процессом универсальной станцией посредством одного окна;

– обеспечение защиты и высокой производительности процесса со стороны оператора данной установки и связанных с этим процессом устройств;

– обеспечение всесторонней связи между всеми существующими устройствами данной системы посредством коаксиального кабеля с целью передачи данных и всех технологических показателей;

– локальное соединение системного модуля (LCN).

Отметим и то, что из-за внедрения рассматриваемой системы «ControlLogix 5580» в промышленности, отпала необходимость в сотнях измерительных приборов, функционирующих на пневмоавтоматических элементах, медной трубе малого диаметра и использовании тысячи метров кабеля [5].

Именно, внедрение подобной системы обеспечивает стабильность и надежность функционирования пиролизной печи, рост количества и повышение качества этилена в пирогазе.

Используя математическую модель, решена задача оптимального управления и определены оптимальные значения режимных параметров рассматриваемого технологического процесса [6].

С целью поддержания вычисленных значений оптимальных параметров в исследуемом технологическом процессе разработана система управления, использующая различные интеллектуальные измерительные приборы.

Литература:

1. Pyrolysis – GC/MS Data Book of Synthetic Polymers by Shin Tsuge, Hajima Ohtani, Chuichi Watanabe, 2011.
2. Эфендиев И.Р., Нуриев М.Н., Копысицкий В.Т. Алгоритмизация управления режимами реакторного блока производства этилена. – Баку, 1998.
3. PLC Programming using RSLogix 500 by Gary D. Anderson, 2015.
4. Control Systems Safety Evaluation and Reliability, 2nd Edition, 1998.
5. Industrial Data Communications: Fundamentals and Applications, 3rd Edition, 2002.
6. Ибрагимов И.А., Эфендиев И.Р. Методы оптимального управления нефтехимическими технологическими процессами. Теория и применение. – Баку, 1997.

References:

1. Pyrolysis – GC/MS Data Book of Synthetic Polymers by Shin Tsuge, Hajima Ohtani, Chuichi Watanabe, 2011.
2. Efendiev I.R., Nuriev M.N., Kopysitsky V.T. Algorithmization for the control modes of the ethylene production reactor block. – Baku,1998.
3. PLC Programming using RSLogix 500 by Gary D. Anderson, 2015.
4. Control Systems Safety Evaluation and Reliability, 2nd Edition, 1998.
5. Industrial Data Communications: Fundamentals and Applications, 3rd Edition, 2002.
6. Ibragimov I.A., Efendiev I.R. Methods of optimal control for petrochemical technological processes. Theory and application. – Baku, 1997.

УДК 628.069

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ И МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВОК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ АКВАТОРИЙ ПРИ ИХ РАЗЛИВЕ

●●●●●

STUDY OF WORK AND MODERNIZATION OF UNITS USED TO REMOVE OIL PRODUCTS FROM THE SURFACE OF WATER AREAS AT THEIR SPILL

Максимов Евгений Александрович
кандидат технических наук, доцент,
Южноуральский государственный университет
maksimov50@mail.ru

Аннотация. Проведен анализ работы нефтесборщиков типа УАСН-300М, УАСН-250М, института ЭПТЦ МНИИЭКО ТЭК, АСН-6 (Россия) предприятия «Сотех–М» (Беларуссия), ООО Лессорб (Россия). Установлено,что эти нефтесборщики могут быть использованы только при обработки нефтяной пленки микронного размера. Рассмотрена модернизация установок, используемых для сбора нефтепродуктов с поверхности водных акваторий при их разливе, а также повышения степени очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в ней эмульгированном состоянии Приведены конструкции модернизированных установок, включающие нефтесборщики, электрофлотаторы с неоднородным электрическим полем.

Ключевые слова: разлив нефтепродуктов на поверхности водных акваторий, повышения степени очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в ней эмульгированном состоянии, модернизация нефтесборщиков и электрофлотаторов.

Maximov Evgeny Aleksandrovich
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
South Ural State University
maksimov50@mail.ru

Annotation. The analysis of work of oil-gatherers such as UASN-300M, UASN-250M, EPTC Institute of MNIIEKO Fuel and Energy Complex, ASN-6 (Russia) of «Sotech-M» enterprise (Belarus), Lesorb Ltd (Russia) is carried out. It is established that these oil collectors can be used only for processing of micron-sized oil film. Upgrading of installations used for gathering oil products from the surface of water areas at their spill, as well as increasing the degree of water purification from oil products in its emulsified state is considered. Constructions of modernized installations including oil collectors, electric floaters with heterogeneous electric field are given.

Keywords: oil products spill on the surface of water areas, increasing the degree of water purification from oil products in its emulsified state, modernization of oil collectors and electric floaters.

Нефть и нефтепродукты – это один из самых распространённых загрязнителей. При возрастающих масштабах добычи нефти использование невозможно без потерь. Потери нефтепродуктов происходят при добыче, транспортировке, использовании в качестве топлива или смазочного материала. По статистике каждый год в воду попадает почти 1,5 млн м^3 нефти и нефтепродуктов, из которых 50 % приходятся на транспортные аварии и утечки (крушение танкеров, повреждение трубопроводов) [1].

История наиболее крупных аварий, разливов нефтепродуктов берёт своё начало со второй половины 20 века. В 1978 году танкер Amoco Cadir сел на мель неподалёку от побережья Бретани (Франция). Эта была крупнейшая экологическая катастрофа за всю историю Европы. В воде оказалось 223 тыс. тонн нефти. Загрязнение нефтью побережья Франции распространилось [2].

При попадании нефти в воду её способность растекаться по поверхности проявляется только в начальный период её нахождения на воде и на распространение по водоёму существенно не влияет. Зона загрязнения распространяется на несколько километров от места попадания нефтепродуктов в воду. Скорость растекания нефтепродуктов лёгкой фракции (бензин, керосин) ниже, нежели у тяжёлой фракции (мазут, масло), так как поверхностное натяжение у границы с водой у первых выше. По той же причине, при одинаковых количествах, продукты лёгкой фракции растекаются на меньшей площади. Попадание нефти в воду влечёт за собой возникновение различного рода проблем [3].

Цель данной работы – модернизация установок, используемых для удаления нефтепродуктов с поверхности воды при их разливе, а также установок используемых для повышения степени очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в ней эмульгированном состоянии.

Первая проблема относиться к вопросу экологии и заключается в том, что нефть и нефтепродукты оказывают значительное пагубное воздействие на живые организмы, а, следовательно, и на все звенья биологической цепочки. При растекании нефть ограничивает газообмен (поступление кислорода) и света в воду, делая невозможными процессы дыхания и фотосинтеза. Помимо этого, животные сильно страдают при непосредственном контакте с нефтепродуктами, потому что не могут

самостоятельно избавиться от слоя загрязнителя, покрывающего их тело. Растворимые компоненты нефти в воде очень ядовиты. Их присутствие приводит к гибели морских организмов, прежде всего рыб, а при оседании на дно убивает чувствительную морскую экосистему.

Некоторые из фракций, содержащиеся в нефти, весьма токсичны, причём их токсичность возрастает по мере увеличения концентрации. Однако, информация об отравлениях нефтью, попадающей внутрь организма, ограничена. Эмульсии нефти могут физически воздействовать на организмы, вызывая удушье [4].

Вторая проблема относится к вопросу пожарной опасности, что определяет способность разлившихся на поверхности воды нефтепродуктов воспламеняться и устойчиво гореть. Весь процесс горения можно разделить по стадиям:

– испарение молекул горючего.
– приток окислителя (воздуха) в зону горения.
– формирование горючей паровоздушной смеси.
– прогрев паров и окислителя перед горением.
– собственно, горение, химическая реакция, продукты горения, тепловыделение.
– подвод тепла к поверхности горючей жидкости от факела пламени.
– отвод тепла вглубь жидкости и в окружающую среду.

Также существует множество факторов, влияющих на способность нефтепродуктов возгораться. Многие из этих факторов имеют двоякое значение, с одной стороны, они способствую воспламенению и распространению горения, а с другой стороны, являются препятствием для увеличения площади пятна и вместе с этим и способности гореть.

К этим факторам можно отнести: толщину нефтяной плёнки, воспламеняемость компонентов нефти, испарение компонентов нефти, влияние внешних условий.

В большинстве случаев толщина плёнки зависит от условий растекания нефти. Скорость растекания нефтепродуктов зависит от их количества, поверхностного натяжения и гидродинамических условий: температуры воды, скорости ветра, волнения. С уменьшением толщины плёнки увеличивается теплообмен пятна с водой, за счёт чего уменьшается испарительная способность продуктов, вместе с этим возможность воспламенения [5].

Воспламеняемость в большей степени зависит от состава нефтепродуктов, т.е. от соотношения находящихся в них низкокипящих и высококипящих фракций. При преобладании в составе низкокипящих фракций температура воспламенения уменьшается, а опасность возгорания разлива увеличивается.

Испарение наиболее интенсивно происходит в начальный момент времени попадания нефтепродуктов в воду. Это подразумевает наличие наибольшей опасности возгорания именно в этот период. С другой стороны, за счёт испарения происходит уменьшения массы разлившихся нефтепродуктов и увеличение их вязкости, а вследствие чего уменьшается скорость распространения площади разлива и возможного возгорания, что снижает опасность по истечении некоторого времени.

Внешние факторы окружающей среды могут как способствовать воспламенению и поддержанию горения, так и препятствовать этим процессам. По мере увеличения скорости ветра образование прямой эмульсии (типа масло в воде) сокращается. Образование этого вида эмульсии может привести к исчезновению нефтепродуктов с поверхности воды, и, как следствие, сокращению площади разлива и площади возможного возгорания. Однако, при волнении и сильном ветре происходит срыв нефти с гребня волны и образование аэрозоля, что оказывает существенное влияние на увеличение скорости испарения нефтепродуктов, а вместе с этим на повышение пожарной опасности.

Исходя из того, что большинство нефтепродуктов, растекающихся по поверхности воды, поддерживают горение, можно сделать вывод о том, что объекты инфраструктуры, попавшие в зону растекания подвергаются риску пожара [6].

Так, например, 12.08.2015 г. в г. Москве при повреждении, проложенного по дну реки трубопровода произошла утечка нефтепродуктов в воду. Через некоторое время большая их часть оказалась на поверхности Москвы-реки. После чего последовало возгорание. По версии МЧС возгорание на береговой линии стало следствием неосторожного обращения с огнём отдыхающих. Росприроднадзор предполагает, что причина – это разрыв нефтепродуктопровода под водой. Возгорание также нанесло немалый ущерб окружающей среде, так как пламя с береговой линии перекинулось на прибрежные деревья и травяной покров [7].

Ещё одним негативным фактором при горении нефти являются продукты сгорания, а именно: диоксид углерода (CO_2), оксид углерода (CO), продукты неполного сгорания (формальдегид, органические кислоты, бенз(α)пирен, сажа). В процессе горения, входящий в состав воздуха азот, при высоких температурах способен окисляться до NO и NO_2. Если в состав нефтепродуктов входят соединения серы, то в процессе горения могут образовываться SO_2, SO_3, что также негативно влияет на окружающую среду и на состав атмосферного воздуха [8].

На наш взгляд в настоящее время наиболее актуальной проблемой является : удаление нефтепродуктов с поверхности водных акваторий при их разливе, а также повышения степени очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в ней эмульгированном состоянии.

Среди устройств осуществляющих сбор нефти с поверхности воды особое внимание занимают нефтесборщики.

Общим для всех нефтесборщиков является наличие в их конструкции: нефтезаборного узла, насосов, привода, энергетической установки и др.

По видам нефтезаборного узла нефтесборщики могут быть разделены на : роторные, лотковые, ленточные, дисковые, вихревые, щеточные, вакуумные и др. В составе нефтезаборного узла нефтесборщика предусмотрены подвижные элементы : барабаны, диски, ленты с гидрофильной поверхностью хорошо смачиваемые нефтяной пленкой. При вращении подвижных элементов нефтяная пленка смачивает их поверхность и поднимается выше поверхности воды, откуда удаляется с помощью скребков. В ленточных нефтесборщиках регенерация ленты состоящей, например из капрона осуществляется методом отжима или отдува.

В виду того, что толщина нефтяной пленки достаточно мала (1,5–100 мкм) ее сбор с поверхности воды представляет собой значительную техническую проблему.

В настоящее время известны нефтесборщики типа УАСН-300М, УАСН-250М, института ЭПТЦ МНИИЭКО ТЭК, АСН-6 предприятия «Сотех–М» (Беларуссия), ООО Лессорб (Россия) и др., работа которых основана на смачиваемости подвижных элементов (дисков, барабанов, лент) нефтепродуктами [9, 10]. Однако, эти нефтесборщики могут быть использованы только при обработки нефтяной пленки микронного размера. Если слой нефти значительных размеров, то этот способ мало эффективен.

Кроме того, недостатком рассмотренных выше нефтесборщиков является их недостаточная эффективность.

На рисунке 1 представлена модернизация нефтесборщика, работа которого основана на принципе полупогруженной кюветы, сообщающейся с водоемом открытой нижней частью.

При этом в внутренней части устройства возможно сконцентрировать слой нефти толщиной более 1–20 мм, который в дальнейшем можно перекачать в нефтесборную емкость традиционным способом с помощью центробежного насоса (пол. решение № 2014100706) [11].

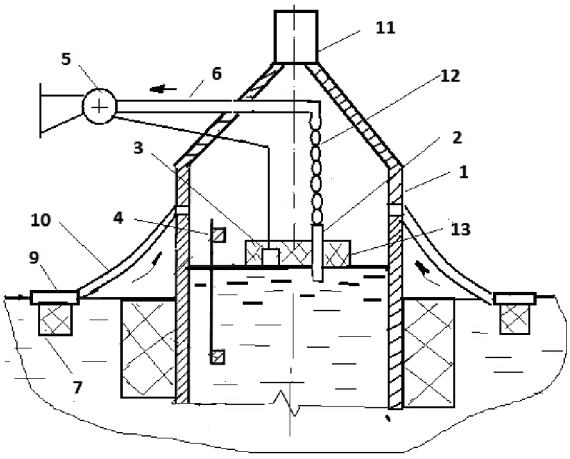


Рисунок 1 – Схема устройства для сбора нефтепродуктов с поверхности воды:
1 – корпус; 2 – насос для откачки нефтепродуктов; 3 – патрубок насоса; 4 – задатчик управления насосом; 5 – отводящий трубопровод; 6 – датчик уровня жидкости в корпусе; 7 – всасывающая головка; 8 – щелевые патрубки; 9 – поплавки; 10 – гибкий трубопровод; 11 – вытяжной вентилятор; 12 – трубопровод; 13 – дополнительный поплавок

Устройство для сбора нефтепродуктов с поверхности воды содержит корпус, выполненный в виде полупогруженной кюветы, сообщающейся с водоемом открытой частью, насос для откачки нефтепродуктов, патрубок насоса, задатчик управления насосом, отводящий трубопровод, датчик уровня жидкости в корпусе, всасывающую головку, щелевые патрубки, поплавки, гибкий трубопровод, вытяжной вентилятор, трубопровод, дополнительный поплавок. Сбор нефтепродуктов с поверхности воды происходит следующим образом.

При опускании устройства на поверхность водоема с помощью поплавков, щелевые патрубки всасывающей головки устанавливаются напротив слоя нефтепродуктов, плавающих на его поверхности. При включении вытяжного вентилятора во внутренней полости корпуса образуется вакуум. Образование вакуума способствует тому, что во внутреннюю полость корпуса через щелевые патрубки и первый гибкий трубопровод с поверхности воды поступает эмульсия стоков с растворенными в ней нефтепродуктами.

При включении насоса, откачка собранных в верхней части корпуса нефтепродуктов в сборную емкость происходит через патрубок, закрепленный на плавающем во внутренней полости корпуса дополнительном поплавке, а также отводящий трубопровод. При работе устройства для сбора нефтепродуктов с поверхности воды, размещенного на водной поверхности, позволяет повысить эффективность очистки водоема на 17–24 %.

Для интенсификации флотирования нефтепродуктов на поверхность воды могут быть использованы электрофлотаторы различных конструкций.

В отличие от традиционного электрофлотатора с равномерным электрическим полем между электродами обычно используемого в традиционных схемах очистки воды от масел, на рисунке 2 представлена конструкция электрофлотатора с неоднородным электрическим полем (RU 107147 U1) [12] .

В модернизированном электрофлотаторе неоднородное электрическое поле создается между уплотнениями сетчатого анода и расположенными напротив них параболическими шипами сетчатого катода. При этом с уменьшением радиуса кривизны шипов катода неоднородность электрического поля увеличивается, что улучшает степень очистки стоков.

Неоднородное электрическое поле способствует зарядке взвешенных веществ стоков, увеличивая вероятность их столкновения и коагуляции. Неоднородное электрическое поле, создаваемое электродами, также способствует миграции частиц.

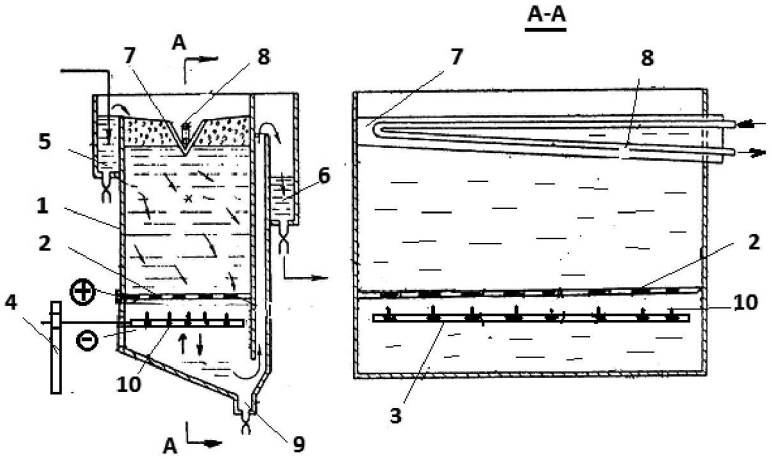


Рисунок 2 – Схема модернизированного электрофлотатора с неоднородным электрическим полем:
1 – корпус; 2 – горизонтальный неподвижный анод; 3 – подвижный катод; 4 – механизмо перемещения;
5 – патрубк для подвода исходной воды; 6 – патрубок для отвода чистой воды; 7 – желоб;
8 – дугообразная труба; 9 – сливное отверстие; 10 – шипы сетчатого катода

Модернизированный электрофлотатор с неоднородным электрическим полем содержит корпус 1, горизонтальные неподвижный анод 2, подвижный катод 3 с механизмом его перемещения в вертикальном направлении 4 выполненном в виде реечной передачи, с приводом, патрубками для подвода суспензии 5, патрубками для отвода чистой воды 6, желоб 7, дугообразная труба 8 внутри желоба, сливное отверстие 9, шипы 10 сетчатого катода.

Очистка сточных вод в электрофлотаторе производится следующим образом. Сточные воды через патрубок для их подвода переливаются в корпус 1.В корпусе 1 она насыщается пузырьками газа, которые образуются в результате электролиза, происходящего при создании неоднородного электрического поля между уплотнениями сетчатого анода 2 и расположенных напротив них параболических шипов 10 сетчатого катода 3. Неоднородность электрического поля может регулироваться при перемещения катода 3 в вертикальном направлении с помощью реечной передачи 4. Пузырьки газа, встречаясь с частицами масла растворенного в стоках, прилипают к ним и в результате флотации всплывают на верх. Наверху образуется пена,которая удаляется с помощью наклонного желоба 7, уровень которого ниже верхнего уровня пены. Внутри желоба расположена дугообразная труба 8 с горячей водой. При нагреве пены, она «гаснет» и стекает по желобу. Очищенная сточная вода удаляется из корпуса 1 через патрубок для отвода чистой воды 6. Частицы, которые тяжелее воды, опускаются вниз и удаляются через сливное отверстие 9 по трубопроводу в виде шлама.

В диапазоне значений pH 4,0–10,5 электрофлотатор обеспечивает извлечение из сточных вод имеющих концентрацию до 150 мг\л ионов металлов: Cu^{2+}, Ni^{2+},Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+},Fe^{3+}, $Al^{3+,}$ Cr^{3+} и др., а также растворимых органических загрязнений при исходной концентрации – ХПК до 2000 мгO_2\л. При этом остаточная концентрация ионов металлов в очищенной воде составляет 0,5-5,0 мг/л, органических загрязнений – 100–300 мгO_2/л. Эффект очистки по ионам металлов составляет 90–95 %, по ХПК – 85–95 % при продолжительности процесс обработки 15–20 мин. Оптимальные параметры очистки: анодная плотность тока в первой камере 0,8–1,0 А/дм^3, напряжение 6–8 В. Удельный расход электроэнергии составляет 3,5–4,0 кВт ч/м^3.

При обработке воды процесс флотации заключается в прилипании пузырьков газа, образующихся в результате электролиза воды на электродах, к частицам из органических соединений (нефти, мазуту, нефтепродуктам), находящихся в воде во взвешенном состоянии и флотировании их на по-

верхность воды с образованием пены. Процесс электролиза, то есть образование пузырьков газа на электродах, зависит от расстояния между электродами и плотности тока. С увеличением расстояния между электродами для получения одной и той же плотности тока величина подводимого напряжения должна увеличиваться.

С увеличением плотности тока увеличивается количество пузырьков газа, выделяющегося на электродах и участвующего в процессе флотации частиц органических соединений. С увеличением плотности тока в результате бурного выделения пузырьков газа, процесс флотации замедляется. Оптимальным является плотность тока 10-15 мА\см^2. Плотность тока регулируется при помощи автотрансформатора.

Изменение степени очистки нефтесодержащих вод от продолжительности обработки при разных значениях pH представлено на рисунке 3.

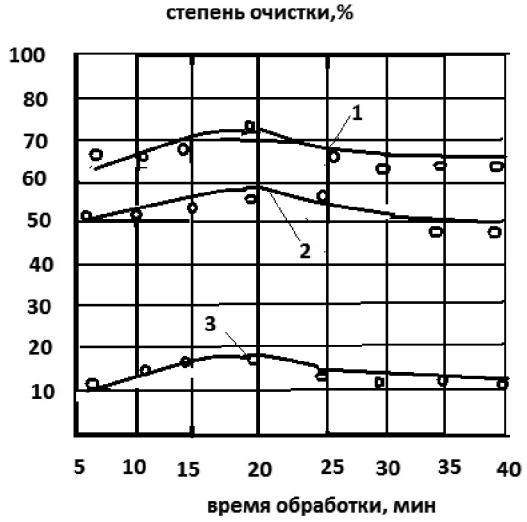


Рисунок 3 – Изменение степени очистки нефтесодержащих вод от продолжительности обработки при разных значениях pH (T = 20 ºC, плотность тока 350 А/м^2): 1 – pH = 2; pH = 3; pH = 6

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 3 показал, что с изменением времени обработки от 0 до 20 мин степень извлечения масел из обработанной воды составляет : при pH = 2 – 72 %, при pH = 3 – 60 %, при pH = 6 – 20 %. Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к увеличению извлечения нефтепродуктов из обрабатываемой воды. Это можно объяснить тем, что при увеличении времени обработки происходит вымывание частиц прикрепленных к пузырькам газа капель, которые повторно загрязняют очищаемую воду. Исследования показали, что оптимальной продолжительностью обработки является диапазон 15–20 мин.

Влияние плотности тока на эффективность очистки воды от нефтепродуктов представлено на рисунке 4.

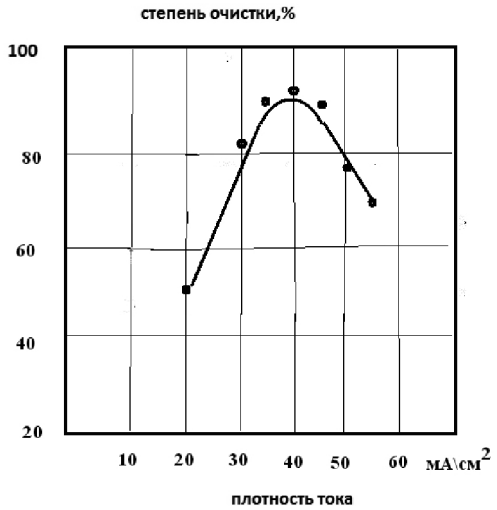


Рисунок 4 – Влияние плотности тока на степень очистки воды от нефтепродуктов: время обработки 20 мин, температура 25 °С

Анализ графика на рисунке 4 позволяет установить, что оптимальная плотность тока находится в пределах 30-40 мА\см^2. Напряжение при этом изменяется в пределах 4–6 В.

Влияние расстояния между электродами на степень очистки сточных вод представлено на рисунке 5.

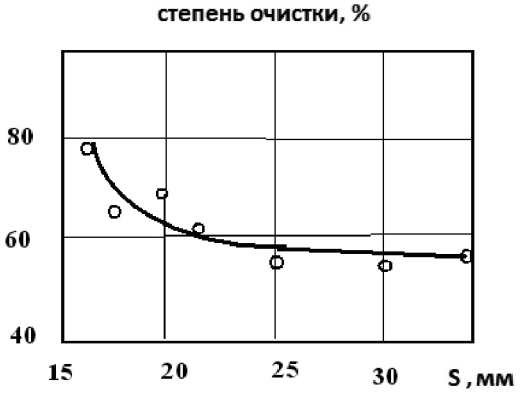


Рисунок 5 – Влияние расстояния между электродами на степень очистки воды от нефтепродуктов

Из приведенного на рисунке 5 графика следует, что степень очистки воды от нефтепродуктов увеличивается при уменьшении расстояния между электродами.

Исследования, проведенные на установке показали, что если в обработанной воде содержание нефтепродуктов составляло 2,8–3,03 г/л, то после ее обработки в течении 10–15 мин. эффективность очистки составляла 87,3–92,5 %. При этом после очистки содержание нефти в обработанной воде снизилось до 0,21–0,41 г/л. Плотность тока поддерживалась в пределах 10–12 мА/см^2.

При работе электрофлотатора на степень очистки воды от нефтепродуктов оказывают влияние следующие факторы: продолжительность обработки, плотность тока, температура обрабатываемой жидкости, конструктивные особенности установки (высота емкости и расстояние между электродами и др.).

Исследования показали, что положительным эффектом электрофлотации является то, что путем изменения плотности тока можно в широком диапазоне изменять дисперстность и состав пузырьков газа, что повышает эффективность очистки воды от нефтепродуктов

Очистке подвергались сточные воды, содержащие нефтепродукты, а также взвешенные и органические вещества (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание загрязнений в воде при использовании электрофлотатора

Загрязняющие вещества	В исходной сточной воде до флотации, мг/л	В исходной очищенной воде после флотации, мг/л	Степень очистки, %
Мазут	156	2,7	98,3
Взвешенные вещества	330	6,6	98,0
Органические вещества	32	0,7	97,8

Из приведенных в таблице 1 результатов следует, что применение электрофлотатора позволило достичь глубокой минерализации органических соединений (мазут), что существенно уменьшило его концентрацию в очищаемой воде.

Испытания модернизированного электрофлотатора для очистки горячих стоков от нефтепродуктов (мазута) на Воронежской ТЭЦ-2 показало, что остаточная концентрация нефтепродуктов составляет 0,05 мг/л при исходной концентрации 40 мг/л. Степень очистки воды от нефтепродуктов составляет 98,3 %.

Кроме того, в процессе электрофлотационной очистки сточных вод отмечен обеззараживающий эффект.

Заключение

1. Рассмотрена модернизация установок, используемых для сбора нефтепродуктов с поверхности водных акваторий при их разливе, а также повышения степени очистки воды от нефтепродуктов, находящихся в ней эмульгированном состоянии.

2. Исследованы факторы, влияющие на степени очистки воды от нефтепродуктов при использовании модифицированного электрофлотатора с неоднородныым электрическим полем и изменяющимся расстоянием между электродами.

При работе электрофлотатора на степень очистки воды от нефтепродуктов оказывают влияние следующие факторы: продолжительность обработки, плотность тока, температура обрабатываемой жидкости, конструктивные особенности установки (высота емкости и расстояние между электродами и др.).

3. Испытания модернизированного электрофлотатора для очистки горячих стоков от нефтепродуктов (мазута) на Воронежской ТЭЦ-2 показало, что остаточная концентрация нефтепродуктов составляет 0,05 мг/л при исходной концентрации 40 мг/л. Степень очистки воды от нефтепродуктов составляет 98,3 %.

Литература:

1. Добыча нефти и окружающая среда – [Электронный ресурс]. – URL : http://www.aliche-servis.ru/environment.htm
2. http://neftegaz.ru/analisis/view/7509
3. http://portal.tpu.ru/SHARED/a/ANTROPOVA/Metodichki/Tab10/10.pdf
4. Экологические проблемы, связанные с нефтью – [Электронный ресурс]. – URL : http://knowledge.allbest.ru/ecology.html
5. http://www.ngpedia.ru/id420735p1.html
6. http://www.ujniimf.ru/docs/125341201220125_likvidaciya_razlivov_nefti_i_nefteproduktov_na_more_i_vnutrennih_akvatoriyah..pdf
7. http://www.vesti.ru/doc.html?id = 2654443
8. http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/638/46638/23152
9. Каменщиков Ф.А. Богомольский Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – М. : НИЦ,РиХД, 2006. – 521 с.
10. Кузнецов И.В. Средства для ликвидации аварийных разливов опасных жидкостей // Экология производства. – 2011. – № 5. – С. 72–74.
11. Максимов Е.А., Солдатов А.И. Устройство для сбора нефтепродуктов с поверхности воды, пол. решение № 2014100706.
12. Старших В.В., Максимов Е.А. Электрофлотатор, патент РФ RU 107147 U1.

References:

1. Oil production and environment – [Electron resource]. – URL : http://www.aliche-servis.ru/environment.htm.
2. http://neftegaz.ru/analisis/view/7509
3. http://portal.tpu.ru/SHARED/a/ANTROPOVA/Metodichki/Tab10/10.pdf
4. environmental problems associated with oil – [Electronic resource]. – URL : http://knowledge.allbest.ru/ecology.html.
5. http://www.ngpedia.ru/id420735p1.html
6. http://www.ujniimf.ru/docs/125341201220125_likvidaciya_razlivov_nefti_i_nefteproduktov_na_more_i_vnutrennih_akvatoriyah..pdf
7. http://www.vesti.ru/doc.html?id = 2654443
8. http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/638/46638/23152
9. Kamenshchikov F.A. Bogomolsky E.I. Removal of oil products from the water surface and the ground. – M. : SIC, RIChD, 2006. – 521 p.
10. Kuznetsov I.V. Means for liquidation of emergency spills of dangerous liquids // Ecology of production. – 2011. – № 5. – P. 72–74.
11. Maximov E.A., Soldatov A.I. Device for oil products collection from the water surface, floor solution № 2014100706.
12. Senior V.V., Maximov E.A. Elektroflotator, RF patent RU 107147 U1.

УДК 502.7

ГИДРОГЕОЭКОЛОГИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ
●●●●●
HYDROGEOECOLOGY AND NANOTECHNOLOGY

Мамедова Назиля Исаг кызы
старший лаборант,
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
naza_366@mail.ru

Аннотация. Извлекаемые вместе с нефтью пластовые воды, сгруппированные с одинаковыми параметрами после добавления нанокомпозиций повышают эффективность воды, что позволяет вторично использовать их в технологических процессах.

Ключевые слова: геоэкологическая среда, утилизация, пластовые воды, нанотехнология, резервуар-отстойник.

Mamedova Nazila Isag qizi
Senior Laboratory Assistant,
Azerbaijan State University Oil and Industry
naza_366@mail.ru

Annotation. Reservoir water extracted together with oil, grouped with the same parameters after adding nanocompositions, increases the efficiency of water, which allows them to be reused in technological processes.

Keywords: geoecological environment, utilization, reservoir water, nanotechnology, settling tank.

В нефтегазовой промышленности основное место в повсеместном загрязнении окружающей среды занимают проблемы, возникающие при разведке и разработке месторождений. Развитие нефтегазового сектора превратило государство в страну с большим промышленным потенциалом.

Однако изначально известно, что нефтедобывающая отрасль является потенциально опасным производством для окружающей среды. Так как, эти места, где добываются нефть и газ, а это богатое нефтяными запасами Каспийское море с значительными земельными участками Апшеронского полуострова, оказались загазованными и опасными.

Целью данного исследования послужило рациональное использование водных ресурсов в нефтедобыче и предотвращение негативного воздействия на окружающую среду методом инновационной утилизации пластовых вод, на месторождении Биби-Эйбат. Несмотря на актуальность проблемы, многие вопросы охраны и вторичного использования водных ресурсов в нефтедобыче еще не нашли своего экологически обоснованного решения [1].

С этой целью были определены геоэкологические и гидрогеологические условия месторождения Биби-Эйбат. Для оценки влияния воздействия попутных вод на природные комплексы, а также для установления степени загрязнения водных объектов был определен физико-химический состав пластовых вод по горизонтам в лабораторных условиях, который систематизировался по классификации В.А. Сулина и представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химический состав по горизонтам на месторождения Биби-Эйбата (минимум верхний, максимум нижний)

Гор,	Плотность кг/м^3	Мин, г/л	Количество ионов, мг/л								В,А, Сулин
			Na^++K^+	Ca^{2+}	Mg	Cl	SO_4^{2}	HCO_3^-+ CO_3^{2-}	$RCOO^-$	$HB_4O_7^-$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	1053,4	70,98	22945	1599	1020	44000	19	156	71	35	КХ
	1082,0	109,60	35427	3763	3975	67600	453	1760	543	91	
II	1042,1	54,91	16680	1173	770	33100	7	134	429	44	
	1094,0	122,09	37559	8034	3940	74200	1675	2562	2805	-	
III	1045,6	57,59	17827	1112	380	35169	7	85	21	13	
	1086,4	112,45	39459	4318	3625	69420	720	1300	699	433	
$III_г$	1031,9	44,21	12119	1200	1401	25500	11	208	74	23	
	1110,0	141,05,	45480	6150	3520	86000	2018	1598	146	44	
IV	1032	44,27	13315	661	950	26900	13	116	63	39	НГК, КХ
	1109,2	145,50	47359	6571	3480	89300	1700	6000	1087	125	
V	1024,0	33,54	11006	180	528	19200	3	37	132	34	NHK, КХ, МХ
	1102,5	134,83	44822	5900	4253	82600	3576	9650	1485	842	
VII	1055	73,77	22676	1080	600	45500	13	244	252	42	
	1095	125,40	41545	5009	2740	77300	846	7137	2310	64	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VIII	1062,8	84,97	27370	1782	1160	49750	16	51	165	38	КХ, МХ
	1089,0	116,21	38408	3780	2848	68830	2547	2070	1373	551	
VIII + IX	1029,0	39,29	13089	650	950	23400	91	146	292	51	КХ
	1103,4	136,4	42453	6550	3165	84000	1350	1530	627	93	
IX	1073,2	98,92	32191	3612	1300	59900	2	280	-	-	
	1089,5	117,82	39344	4200	1893	72233	1050	438	235	59	
X	1044,5	60,84	23147	1208	92	34220	31	500	400	-	КХ
	1089,6	114,79	38175	9820	2483	70060	1440	2855	2775	23	
Xсв,	1055,8	75,81	26721	990	780	43800	61	244	165	-	
	1096,0	125,08	41662	5240	2197	76100	1191	1980	1201	-	
XI	1063,5	85,79	29399	792	750	55750	130	258	990	-	НГК, МХ, КХ
	1084,8	112,85	37419	3960	2080	68320	997	1891	1320	-	
XI–XII св,	1042,8	58,81	20649	618	563	33650	84	561	924	-	МХ, КХ
	1083,2	111,85	39537	4140	1656	66890	1669	2957	1185	-	
XII	1054,2	73,49	26708	603	542	42910	20	154	52	85	
	1074,8	107,93	36772	3096	1573	62882	1736	1598	1485	178	
XII св,	1049,8	66,97	24801	129	167	35970	42	209	330	70	
	1083,8	111,36	40756	2560	2334	66900	1050	4697	1390	146	
XIII	1055,0	73,70	26572	211	222	44000	50	115	280	130	НГК, МХ, КХ
	1071,6	96,39	34799	2500	720	58230	1100	4874	2013	390	
XIII св,	1039,0	53,63	18952	420	490	29050	80	293	400	-	
	1072,8	98,19	36890	1620	780	59000	1677	2769	680	-	
XIV св,	1042,0	57,02	21632	36	50	31601	49	268	400	-	
	1074,7	100,99	34521	1100	810	61200	290	3830	1630	-	
XV	1031,1	42,81	15812	11	18	21661	7	720	172	-	МХ, КХ, НГК
	1094,2	124,74	44305	2494	1218	75704	456	6729	1201	-	
$XV_в$	1032,5	46,30	16806	10	9	24700	12	700	296	190	НГК, НС, МХ, КХ
	1073,5	99,46	37113	1739	400	59900	820	4440	3600	800	
XV св,	1022,0	31,71	11178	21	38	14100	14	1637	26	220	
	1048,2	64,56	23943	486	386	32560	314	9577	2800	330	
XVв, св,	1024,6	33,95	12091	10	22	15700	132	549	329	200	НГК, КХ
	1049,2	64,23	23207	500	340	32900	680	7214	3750	826	
XV св,	1024,8	34,53	13184	14	21	18631	52	422	343	-	НГК, МХ, КХ
	1042,8	39,27	21719	301	516	34000	1010	4940	4661	-	
XV св,	1028,4	38,88	14283	18	20	19200	184	664	163	250	НГК
	1042,9	59,35	21204	104	179	32200	3210	5252	2376	414	
$XV_{н,}$ св, (c+d)	1028,2	39,15	14311	20	7	15880	58	1550	457	220	НГК, КХ
	1047,2	63,17	21885	1790	1070	29900	547	6161	6270	2060	
XVI	1018,0	24,82	9021	32	20	11100	173	3080	1150	210	НГК, МХ
	1042,0	56,80	21535	207	377	26446	421	7320	11180	540	
XVIс,п	1016,0	22,22	7480	10	15	9420	121	420	330	137	НГК, МХ, КХ, НС
	1046,2	62,21	23244	326	241	30800	1245	3965	1940	406	
НКГ	1020,3	27,45	9163	21	6	8990	73	3230	186	75	НГК, МХ
	1042,5	57,08	21396	237	400	30320	1402	7878	2906	645	
НКГ НКП	1020,0	26,57	8321	16	18	6832	111	1941	549	210	НГК
	1042,9	59,16	22443	469	295	32800	1370	7510	1287	530	
НКП XVII_{2-3}	1014,0	19,99	6723	22	12	7240	15	2574	903	250	НГК, МХ
	1038,1	53,57	18170	191	298	23940	882	8906	6766	526	
НКП XVII_{4-5}	1009,0	13,56	4324	11	7	3772	10	5168	1155	200	НГК, МХ
	1032,5	46,44	14138	240	300	15420	852	11480	7920	610	
IKC	1016,3	23,83	7608	18	12	6925	138	6780	277	164	НГК, НС
	1036,5	51,91	19520	211	168	26500	847	10750	1120	320	

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
IIКС	1011,0	16,04	5322	22	14	4992	340	4070	540	133	
	1023,5	32,62	11981	136	120	15000	1354	7620	1716	312	
IIIКС	1010,6	15,58	5147	20	12	4700	240	4110	615	76	НГК, НС, МХ
	1024,2	34,80	11698	390	182	14410	887	9414	1899	681	
IVКС	1011,0	16,02	5483	7	7	5690	46	4209	383	310	НГК, КХ
	1028,8	39,66	17334	79	153	20800	1204	8174	1297	948	
IV + VКС	1010,9	16,14	5173	18	12	5200	30	4180	720	250	
	1020,9	28,51	10592	122	120	16600	98	5610	1000	696	
VПК	1009,5	14,55	4563	15	10	3510	65	1600	143	61	НГК
	1021,0	29,97	11399	82	192	16600	378	4508	1073	708	
ПК	1007,8	11,75	3731	15	7	3553	9	3575	67	567	
	1016,5	22,75	6711	80	27	6075	65	8386	4175	1004	

При сопоставлении, с учетом всех токсичных компонентов пластовых вод видно, что минерализация и изменение химического состава подземных пресных вод оказывают негативное воздействие на природную среду.

Таким образом, с повышением уровня грунтовых вод образовались крупные, мелководные пруды, озера, водоемы, ухудшающие экологическое состояние окружающей среды. В связи с этим в моем исследовании приоритетной задачей являлась разработка и внедрение научно-обоснованных методов утилизации пластовых вод [2].

Процесс разработки месторождений Биби-Эйбат и поддержание уровня добычи нефти проводился с 25 нагнетательными скважинами, которые сопровождались ростом обводнённости продукции скважин, что превышало общий объем более чем на 2,7 млрд м^3. Утилизация этих вод осуществлялась только с 7 поглощающих скважин, где общий ежемесячный объем утилизированной *пластовой воды* превышал 47116 м^3.

Для примера – ежемесячный объем воды для поддержания давления составляет 46200 м^3, ежедневный 1540 м^3, а месячная добыча нефти 1200 тонн.

В настоящее время все в большей степени возрастают требования по степени очистки попутных вод для последующей закачки в пласты с целью поддержания пластового давления. На месторождения Биби-Эйбат очистка воды, используемой для процесса заводнения, осуществляется только на основе механического метода и это приводит к частыми утечками на линиях и в пластовых коллекторах.

В результате значительно ухудшается геоэкологическая среда, в период эксплуатации. Несмотря на наличие соленой и щелочной среды на Биби-Эйбатском месторождении, эти воды осаждаются в тех же отстойниках. Достаточно агрессивная вода, которая оседает в тех же резервуарах-отстойниках, приводит к быстрому выходу из строя оборудования и труб, используемых в процессе закачки. Требование более глубокой очистки попутных вод, в первую очередь, исходит из необходимости увеличения нефтеотдачи эксплуатируемых горизонтов, вовлечения в разработку низкопроницаемых коллекторов, необходимостью сокращения числа ремонтных работ на нагнетательных скважинах, а так же обоснованного уменьшения их числа [3].

Внедрение нанотехнологии глубокой очистки пластовых вод, показал эффективность разработанного и апробированного в промысловых условиях метода, который и ныне используется в системе ППД при разработке нефтяных месторождений, где и показан, полученный синергетический эффект.

Литература:

1. Шахбазов Е.Г., Маммадова Н.И. Применение наносистем против экологических проблем, возникающих при разработке месторождений // Известия Высших Технических Учебных Заведений Азербайджана. – Баку, 2019. – С. 25–28.
2. Инструкция по нормирования выбросов (сбросов) загрязняющих веществ в атмосферу и водные объекты. – М., 1989. – С. 10.
3. Маммадова Н.И., Абдуллаева Л.А. Геоэкологические проблемы утилизации пластовых вод месторождений Нефтяные Камни // Эко-Энергетика научно-технический журнал. – 2018. – № 3. – С. 35–38.

References:

1. Shahbazov E.G., Mammadova N.I. Application of nanosystems against the ecological problems arising at development of deposits // Izvestia Vysokikh Tekhnicheskikh Uchebnykh Zavodiya Azerbaijan. – Baku, 2019. – P. 25–28.
2. Instructions on standardization of pollutant emissions (discharges) into atmosphere and water objects. – M., 1989. – P. 10.
3. Mammadova N.I., Abdullayeva L.A. Geoecological problems of formation water utilization in Oil Stones fields // Eco-Energy Scientific and Technical Journal. – 2018. – № 3. – P. 35–38.

УДК 66.048.3

CFD-АНАЛИЗ – СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТОКОВ В УСТРОЙСТВАХ ВВОДА СЫРЬЯ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

●●●●●

CFD ANALYSIS IS A MODERN APPROACH TO THE STUDY OF THE PROCESS OF SEPARATION AND DISTRIBUTION OF FLOWS IN RAW MATERIAL INPUT DEVICES OF MASS TRANSFER DEVICES

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Лесной Денис Вячеславович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
denislesnoy1992@gmail.com

Константинов Егор Константинович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Муллабаев Камиль Азаматович
аспирант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Mannanov Timur Ilnurovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
t.i.mannanov@yandex.ru

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Lesnoy Denis Vyacheslavovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
denislesnoy1992@gmail.com

Konstantinov Egor Konstantinovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
george.coin2@gmail.com

Mullabaev Kamil Azamatovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
kamil200995@gmail.com

Аннотация. Приведен анализ моделей устройств ввода сырья в массообменные аппараты различных конструкций (без конструктивных элементов, с отбойником, с лопастным распределителем), полученных при помощи CFD-анализа. Показано, что в настоящее время разнообразие конструкций устройств ввода невелико, однако отсутствует общепризнанная методика их выбора и расчета. CFD-анализ гидродинамики этих устройств позволяет получить данные по распределению скоростей, температур по сечению массообменного аппарата, перепада давления в устройстве.

Ключевые слова: CFD-анализ, газожидкостной поток, лопастной распределитель, массообменный аппарат, отбойник, распределение скоростей, сепарация, сырье, устройство ввода.

Annotation. The analysis of models of raw material input devices in mass transfer devices of various designs (without structural elements, with a bump, with a blade distributor) obtained using CFD analysis is presented. It is shown that currently the variety of input device designs is small, but there is no generally recognized method for selecting and calculating them. CFD analysis of the hydrodynamics of these devices allows you to obtain data on the distribution of speeds, temperatures across the cross section of the mass transfer device, and the pressure drop in the device.

Keywords: bump, CFD analysis, gas-liquid flow, input device, mass-transfer device, raw materials, Schoepentoeter, separation, speed distribution.

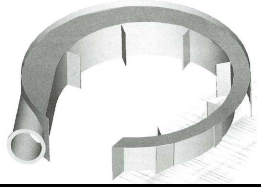
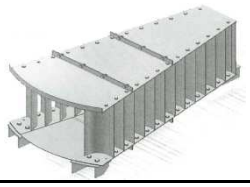
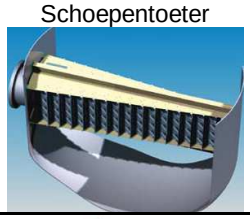
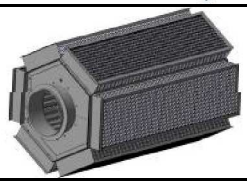
В данной работе рассматриваются устройства ввода сырьевых потоков в массообменные аппараты: сепараторы, ректификационные или абсорбционные колонны. Назначение вводных устройств заключается в сепарации входящего газожидкостного потока, успокоении потока,

т.е. снижении разбрызгивания жидкости и недопущении ее попадания в верхнюю часть аппарата, а также распределения газового потока максимально равномерно по сечению колонны [1].

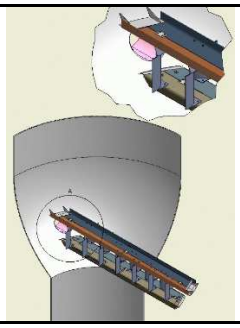
При расчетах ректификационных колонн принимается, что в зоне ввода происходит полное однократное испарение (конденсация) поступающего потока. Однако, зачастую разделение происходит не полностью, например, при высоких скоростях потока жидкость может разбрызгиваться, мелкие капельки жидкости уноситься вместе с потоком газа, а газ частично попадать в жидкость из-за растворения. В статье [2] было проведено математическое моделирование процесса ректификации, которое показало увеличение энергозатрат при ухудшении сепарации в зоне ввода, в частности, повышение теплоподвода на 7,9 % и повышение теплоотвода на 14,9 % при снижении эффективности сепарации на 30 %.

Кроме этого, в ряде случаев очень важно обеспечивать равномерное распределение газа по сечению колонны. Например, неравномерность распределения потоков через слой противоточной насадки приводит байпасированию и, соответственно, снижению эффективности ее работы. Исследования, проведенные на стенде по изучению тарельчатых устройств, также позволил наблюдать снижение поверхности массообмена на нижней тарелке из-за неравномерности распределения газового потока [3]. Поэтому, устройства ввода сырья, наряду с тарельчатыми и насадочными контактными устройствами, являются важнейшими элементами массообменного оборудования. Однако, разнообразие конструкций входных устройств намного меньше, чем у контактных устройств. Наиболее распространенными конструкциями зон ввода являются лопастные, тангенциальные и устройства без распределителей. В таблице 1 приведены основные виды устройств ввода питания, предлагаемые отечественными и иностранными поставщиками массообменных устройств [4–7].

Таблица 1 – Основные виды устройств ввода сырья

№	Поставщик	Тип	Описание
1	2	3	4
1	Koch Glitch [4]	Vapor Horn 	Устройство ввода двухфазных потоков, с преимущественной паровой фазой. Сепарация происходит под действием центробежных сил. Внутренние способствует более равномерному распределению пара.
		Evenflow 	Устройство ввода преимущественно паровых потоков для обеспечения их равномерного распределения.
2	Sulzer [5]	Schoepentoeter 	Лопастное устройство наилучшим образом подходит для ввода паро-жидкостного питания из печи, или, например, для возврата нагретой кубовой жидкости в смеси с паром из кипятильника колонны.
3	Инжехим [6]		Применяются для предварительного сепарирования жидкости и равномерного распределения газожидкостного потока по сечению аппарата на входе массообменных колонных аппаратов.

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
4	ЗАО ПИРО [7]		Узел ввода лопастной с распределителем для ввода паро-жидкостных смесей.

Кроме представленных в каталогах конструкций существуют узлы ввода сырья без каких-либо конструктивных элементов, а также с отбойниками. Такие конструкции приведены на рисунке 1.

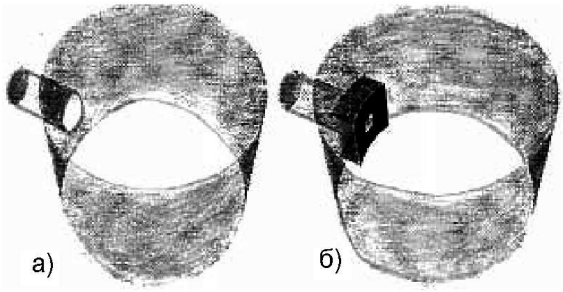


Рисунок 1 – Простые конструкции узлов ввода: а) без конструктивных элементов; б) с отбойником

В целом, основные типы узлов ввода ограничиваются представленными выше конструкциями. Как можно заметить, они недостаточно разнообразны. Кроме этого, отсутствуют типовые методики выбора узлов ввода в зависимости от свойств сырьевых потоков, технологического и конструктивного расчета. Таким образом, изучение работы узлов ввода различных конструкций, их влияние на разделение и распределение потоков является важной и актуальной задачей.

В статье [8] представлены результаты численных исследований узлов ввода, представляющих собой перфорированные трубы. Схема общего вида данных элементов представлена на рисунке 2.

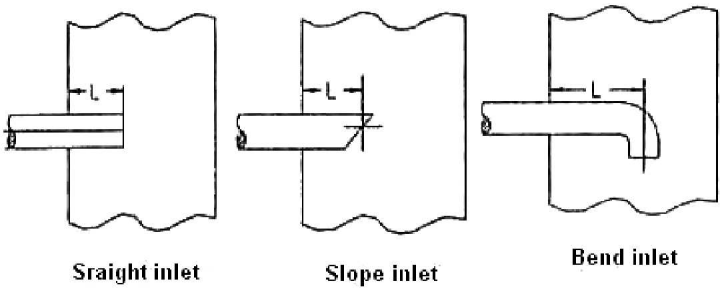


Рисунок 2 – Трубчатые входные устройства [8]

Данные виды трубок отличаются наконечником: простой, наклонный и с поворотом. Авторы статьи [8] провели компьютерное моделирование (CFD-анализ) работы этих устройств ввода при подаче газового потока со скоростью 3 м/с. Профиль скоростей по сечению приведен на рисунке 3.

Также сообщается о проведении анализа влияния длины и диаметра трубки входных устройств, а также расстояния между узлом ввода и нижней части зоны питания на распределение потока. Результаты экспериментов показывают, что равномерность потока газа в насадочной колонне зависит от диаметра трубки ввода, причем более равномерное распределение газа достигается при больших диаметрах. Большое значение имеет расстояние между трубкой ввода сырья и нижней части зоны ввода (начало насадочного слоя отгонной части колонны). Слишком короткое расстояние может привести к неравномерному потоку газа в насадочных колоннах. Выход трубки ввода сырья газа должен быть расположен в центре сечения колонны для обеспечения наиболее равномерного распределения газа.

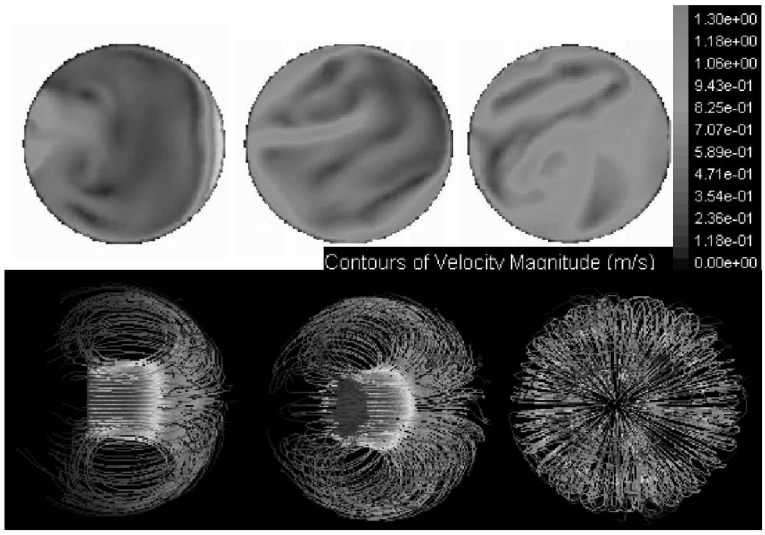


Рисунок 3 – Распределение скоростей по сечению узла ввода колонны [8]

Следует также отметить подход к моделированию процесса и оценке распределения потока газа. CFD-анализ проводился с применением пакета Fluent 6. При моделировании газовой фазы использовалась модель k-ε. Оценка распределения проводилась с применением коэффициента неравномерности (M_f), который представляет собой способность распределительного устройства выравнивать поток газа. Коэффициент неравномерности распределения вычисляется в горизонтальном сечении колонны по уравнению:

$$M_f = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{U_i - U_0}{U_0}\right)^2}, \quad (1)$$

где U_i – скорость газа в ячейке i (локальная скорость); U_0 – поверхностная скорость газа; n – общее число ячеек.

В статье [9] исследуется устройство ввода, состоящее из двух входных труб, а также четырехпоточный распределитель пара. Расположение входных труб приведено на рисунке 4. Ввод с применением нескольких штуцеров позволяет снизить скорость подачи сырья, улучшить распределение по сравнению с вводом через один большой штуцер. С применением модели RNG k-ε проведено моделирование подачи газожидкостной смеси через данное входное устройство. Результаты моделирования приведены на рисунках 5, 6. Скорость подачи выбрана 66,3 м/с, температура 401,3 ºС для потока 1 и 58,4 м/с, 361,9 ºС для потока 2.

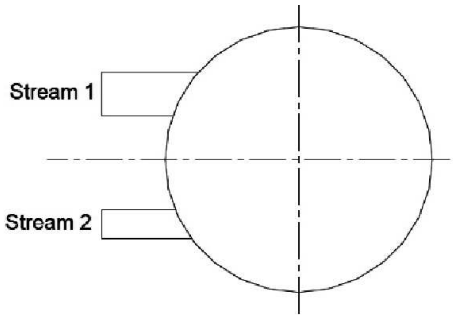


Рисунок 4 – Схема подачи сырья в массообменный аппарат [9]

Далее рассмотрим работы ученых в области моделирования сложных конструкций устройств ввода сырья. Например, одним из самых распространенных устройств является лопастной узел ввода. С незначительными конструктивными элементами это устройства поставляются компаниями Koch-Glitch (Evenflow), Sulzer (Schoepentoeter), Инжехим и т.д. [4–6] На самом деле, существует много возможных вариаций конструкции этих устройств, например, изменение длины, угла поворота лопаток, изменения расстояния между ними, угла изгиба и т.д. Однако, нет каких-либо общепризнанных данных о влиянии этих параметров на сепарацию и распределение сырьевого потока. Также не существует общепризнанной методики расчета этих устройств.

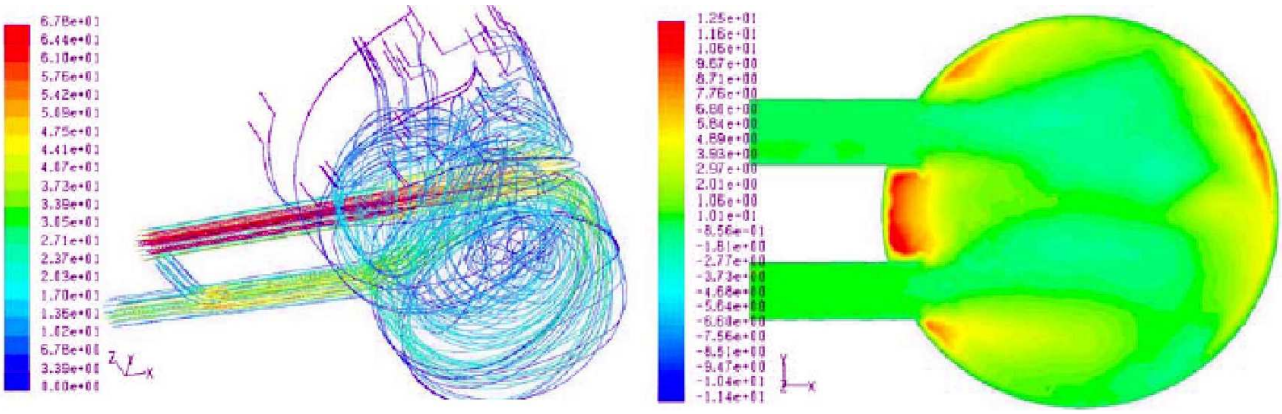


Рисунок 5 – Линии потоков и распределение скоростей в устройстве ввода [9]

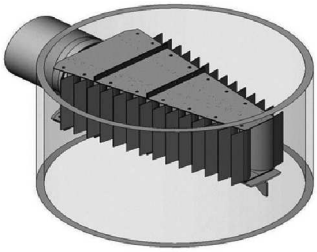


Рисунок 6 – Моделируемое лопастное устройство ввода сырья [10]

Одна из попыток получить математическую модель посредством CFD-анализа описана в статье [10]. Коллективом ученых был смоделирован процесс ввода сырья при помощь лопастного распределителя, показанного на рисунке 6. Сырье – паровая фаза, подавалась со скоростью 136,365 м/с. Как и в предыдущих случаях, применена модель турбулентности k-ε. Результаты моделирования показаны на рисунке 7.

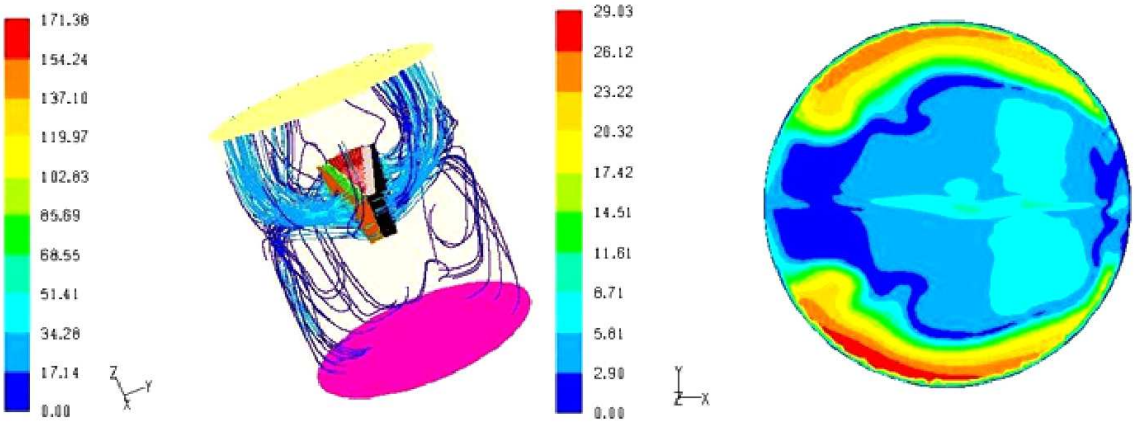


Рисунок 7 – Результаты моделирования лопастного устройства ввода парового сырья [10]

Следует отметить, что несмотря на снижение скорости пара по сечению колонны, распределение все же недостаточно хорошее. На рисунке 7 можно заметить красную область, что показывает, что пар у стенок аппарата поднимается вверх с существенно более высокой скоростью, чем в центре сечения колонны.

Одно из самых удачных устройств для ввода сырья в массообменные аппараты – узлы с тангенциальным вводом сырья. Центробежные силы позволяют более полно осуществить сепарацию потока на пар и жидкость, а также исключить проскоки пара возле стенок аппарата. Такие узлы ввода в иностранной литературе называются «vapor horn».

В работе [11] представлены данные по моделированию узла ввода «vapor horn». Ввод сырья радиальный, поступающий поток разделяется на две части и направляется вдоль стенки колонны благодаря отбойному устройству. Авторы исследовали влияние количества отбойных лопастей, угла их поворота, а также ширины канала на распределение потоков. Отмечено, что увеличение количества лопастей приводит к увеличению равномерности распределения потока. Оптимальным углом

поворота лопасти признан 30° (представлены результаты моделирования при углах поворота 0°, 30°, 45°). Касаемо влияния ширины канала, чрезмерное снижение этой ширины приводит к увеличению скорости внутри канала, что может стать причиной снижения эффективности сепарации и неравномерного распределения потока в связи с высокой турбулентностью. Для примера, изложенного в статье [11], оптимальная ширина канала оказалась равна 16 %. Однако, вероятно, что этот показатель в первую очередь зависит от производительности колонны и физико-химических свойств сырья и может в каждом случае быть различным.

Представленные выше исследования по изучению устройств ввода сырья в массообменные (в основном, насадочные) аппараты проводились коллективами ученых и исследователей из различных научных институтов и университетов. Но стоит обратить внимание, что эта задача актуальна не только с научной точки зрения, но и с практической, поэтому коммерческие компании также проводят свои исследования подобных устройств. Например, можно обратить внимание на работы исследователей компании Sulzer [12], которые активно занимаются исследованиями узлов ввода. Ниже приведено исследование трех типов узлов ввода: без распределительных элементов, с отбойником (рисунок 1) и с распределительным устройством «vapor horn» (рисунок 8). Результаты CFD-анализа приведены на рисунке 9.

Рисунок 8 – Устройство ввода «vapor horn» Sulzer [12]

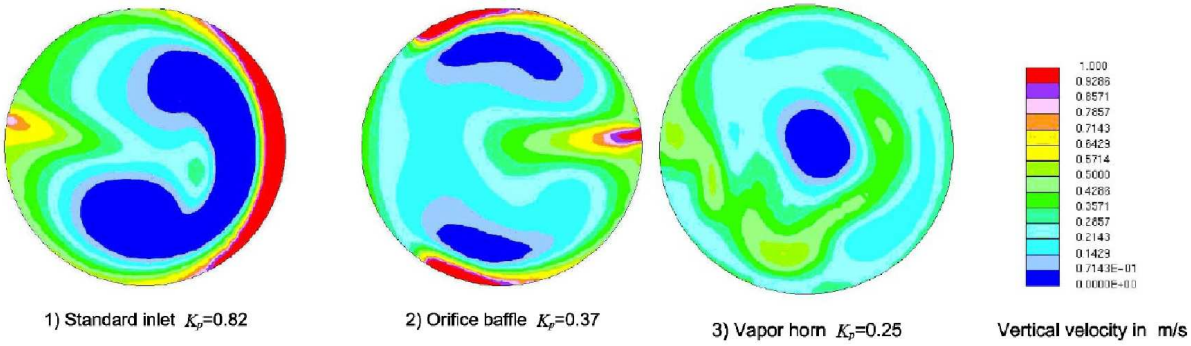


Рисунок 9 – Результаты моделирования устройств ввода Sulzer [12]

Как можно видеть, устройство ввода «vapor horn» обеспечивает намного более равномерное распределение пара, чем простые конструкции с или без отбойников.

В результате анализа можно сказать, что моделирование устройств ввода сырья в массообменные аппараты представляется важной, актуальной научной и практической задачей. Разнообразие этих устройств невелико, однако отсутствуют общепризнанные методики выбора и расчета отдельных конструктивных элементов узлов ввода. Большое количество научных организаций активно проводят исследования по моделированию устройств ввода сырья с применением CFD-анализа. Можно заметить, что подход к моделированию в целом похож: применяется пакет Fluent, модель турбулентности потока k-ε. Критерии сравнения также аналогичны – скорости потоков, коэффициент неравномерности распределения. Однако, следует отметить, что различные ученые берут разные скорости подачи сырья в колонну. Необходимо дополнительно изучить, как этот параметр влияет на распределение потоков. Кроме этого, стоит отметить, что нет опубликованной информации о перепаде давления в узлах ввода. Определение перепадов давления в узлах ввода – один из тех параметров, которые необходимо изучать в будущем. Перепад давления способен приводить к изменению степени испарения в зоне ввода, что может привести к изменению качества полученных продуктов массообменных аппаратов, особенно для вакуумных колонн.

Таким образом, при помощи CFD-моделирования можно определять для любой конструкции узла ввода коэффициент неравномерности распределения скоростей, температур, перепад давления.

Литература:

1. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учебник для вузов. – М. : Химия, 2001. – 568 с.
2. Маннанов Т.И. Исследование влияния эффективности сепарации в узле ввода сырья ректификационных колонн на энергетические затраты / Т.И. Маннанов, Д.В. Лесной, С.К. Чуракова // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 4. – С. 85–88.
3. Исследовательский стенд для определения областей устойчивой работы контактных устройств фракционирующего оборудования / С.К. Чуракова [и др.] // Сб. мат. Всерос. науч.-практ. конф. «Новые направления работ на нефть и газ, инновационные технологии разработки их месторождений, перспективы добычи нетрадиционного углеводородного сырья». – Оренбург, 2019. – С. 172–175.
4. Насадки и внутренние устройства для тяжелых условий эксплуатации: рекламная брошюра компании Koch-Glitch. – 25 с.
5. Современные тарельчатые устройства: рекламная брошюра компании Sulzer. – 20 с.
6. Колонное оборудование: рекламная брошюра компании ИВЦ «Инжехим». – 17 с.
7. ЗАО ПИРО. Поставляемая продукция [Электронный ресурс]. – URL : http://www.zaopiro.ru/production.html. – Заглавие с экрана. (Дата обращения 20.02.2020).
8. CFD-моделирование распределения газа в устройствах ввода насадочных колоннах / М. Хагшенасфард [и др.] // Хим. Инж. Технол., 2007. – № 9. – С. 1176–1180.
9. Женг С. Численное моделирование распределения потоков в укрепляющей нефтяной колонне / С. Женг, С. Жанг, З. Гао // АСМЕ Конференция «Сосуды под давлением и трубопроводы» (Сан-Антонио, Техас), 2007.
10. CFD-моделирование устройства ввода лопастного типа в колонне и анализ паров для двух различных входных потоков / Х. Бансал [и др.] // Эликсир Хим. Инж. – 2014. – № 66. – С. 20721–20725.
11. CFD-моделирование распределения газа и жидкости для двухпоточного тангенциального устройства ввода / Д. Лю [и др.] // Исследование и проектирование в химической инженерии. – 2007. – № 85. – С. 1375–1383.
12. Верли М. Влияние конструкции подачи пара на распределение потока под насадками / М. Верли, С. Хиршберг, Р. Швейцер // Хим. Инж. Технол. – 2003. – № 81. – С. 116–121.

References:

1. Manovyan A.K. Technology of primary processing of oil and natural gas. 2001. – 568 p.
2. Mannanov T.I., Lesnoy D.V., Churakova S.K. A study of the influence of the separation efficiency in the input node of the raw materials of the tower energy costs // Readings of A.I. Bulatov. – 2019. – Vol. 4. – P. 85–88.
3. Research stand for determining the areas of sustainable operation of fractionating equipment contact devices / S.K. Churakova [et al.] // in the collection of materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference «New Directions for Oil and Gas Work, Innovative Technologies for the Development of Their Fields, Prospects for the Production of Unconventional Hydrocarbons». – Orenburg, 2019. – P. 172–175.
4. The Nozzle and inner structure for heavy conditions of operation: a brochure by Koch-Glitch. – 25 p.
5. Modern tray device: a brochure of the company Sulzer. – 20 p.
6. Column equipment: a brochure of the company IVC «Injekhim». – 17 p.
7. CJSC PIRO. Delivered products [Electronic resource]. – URL : http://www.zaopiro.ru/production.html – title from the screen. (Date of application 20.02.2020).
8. CFD Simulation of Gas Distribution Performance of Gas Inlet Systems in Packed Columns / M. Haghshenasfard [et al.] // Chem. Eng. Technol. – 2007. – № 9. – P. 1176–1180.
9. Zheng S. Numerical simulation of flow field in a quench oil tower / S. Zheng, S. Zhang, Z. Gao // ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference (San Antonio, Texas), 2007.
10. CFD Simulation on Vane Type Feed Inlet Device in a Column- Vapour Flow Analysed for Two Different Feed Streams / H. Bansal [et al.] // Elixir Chem. Engg. – 2014. – № 66. – P. 20721–20725.
11. CFD simulation of gas-liquid performance in two direction vapour horn / D. Liu [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2007. – Vol. 85. – P. 1375–1383.
12. Wehrli M. Influence of vapour feed design on the flow distribution below packings / M. Wehrli, S. Hirschberg, R. Schweizer // I. Chem. Eng. – 2003. – № 81. – P. 116–121.

УДК 519.711

ВЫБОР ЦЕЛИ И КРИТЕРИЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

●●●●●

THE CHOICE OF GOALS AND CRITERIA FOR CONTROL THE CATALYTIC REFORMING PROCESS

Меликов Эльчин Адиль оглы
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Управление и инженерия систем»,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
elchin03@mail.ru

Велиева Сада Камран кызы
магистр,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
seda.valiyeva@outlook.com

Melikov Elchin Adil
Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
elchin03@mail.ru

Veliyeva Sada Kamran
Master,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
seda.valiyeva@outlook.com

Аннотация. На основе всестороннего анализа и исследования процесса каталитического риформинга выявлены основные характерные особенности рассматриваемого процесса. Исходя из эффективности функционирования исследуемой технологической установки, определены основные цели и критерий управления данным процессом с учетом ряда ограничительных условий, накладываемых на режимные параметры, количество и качество перерабатываемого сырья и выпуск продуктов.

Ключевые слова: каталитический риформинг, технологический процесс, управляющие воздействия, критерий управления, выход платформата, оптимальное управление.

Annotation. Based on a comprehensive analysis and study of the catalytic reforming process, the main characteristic features of the process under consideration are identified. Based on the efficiency of the investigated technological installation, the main goals and criteria for controlling this process are determined taking into account a number of restrictive conditions imposed on the operating parameters, quantity and quality of processed raw materials and product output.

Keywords: catalytic reforming, technological process, control actions, control criterion, platformat exit, optimal control.

Известно, что эффективность функционирования системы управления любой технологической установкой нефтепереработки и нефтехимии во многом зависит от правильного выбора цели и критерия управления. Выбор цели имеет в своей основе не только саму природу и назначение процесса, но и условия, в которых эксплуатируется технологическая установка – технологические связи с другими установками, роль и место в общей технологической структуре всего производства в целом.

Исходя из технологии, установка каталитического риформинга состоит из двух основных блоков: 1) гидроочистки, 2) платформинга.

Ведение процесса гидроочистки преследует цель максимального снижения содержания серосодержащих примесей в составе прямогонного бензина [1]. Проведенный анализ зависимости содержания сернистых примесей в гидрогенизате позволил выделить комплекс основных параметров, от которых зависит чистота целевого продукта. В формальном виде эта зависимость может быть представлена в виде:

$$C_{серн.}^{вых} = f\left(T_р^{вх}, C_{серн.}^{вх}, T_к^{верх}, G_с, N_{всг}\right),$$

где $T_р^{вх}$ – температура на входе в реактор гидроочистки; $C_{серн.}^{вх}$ – содержание серосодержащих примесей во входном прямогонном бензине; $T_к^{верх}$ – температура верха отпарной колонны; $G_с$ – загрузка блока гидроочистки сырьем; $N_{всг}$ – количество водородосодержащего газа, поступающего на смешение с потоком сырья.

Таким образом, целью блока для блока гидроочистки является минимальное содержание сернистых соединений в гидрогенизате, которое достигается подбором управляющих воздействий (температура в реакторе, подача водородосодержащего газа, температура верха отпарной колонны), в зависимости от возмущающих факторов (содержание серы в сырье, загрузка блока).

В свою очередь реакция платформинга проводится в следующем, после гидроочистки, блоке риформинга. Здесь за счет ароматизации гидрогенизата повышается октановое число. На выходе рассматриваемой технологической установки получается высокооктановый базовый компонент бензина – платформат.

Практически возможно вести режим таким образом, чтобы октановое число платформата было близко к 100, однако чрезмерное повышение октанового числа за счет ужесточения режима приводит к уменьшению выхода платформата, а также увеличению выхода газовой головки.

Эксплуатация рассматриваемой технологической установки в заводских условиях показала, что режим необходимо вести таким образом, чтобы обеспечить максимальный выход платформата при выполнении ограничения на октановое число.

Анализ параметров функционирования отдельных технологических аппаратов блока платформинга позволил выделить те из них, которые оказывают наибольшее влияние на выход платформата. Формально, эта зависимость выглядит так:

$$P_{вых} = f\left(G_{ген.}, T_{1\div4}^{вх}, T_{1\div4}^{вых}, d_{ген.}, d_{пл.}, O_{чис.}, T_{к}^{верх}\right),$$

где $G_{ген.}$ – количество гидрогенизата, поступающего на платформинг; $T_{1\div4}^{вх}$ – температура на входе в реакторы 1 ÷ 4; $T_{1\div4}^{вых}$ – температура на выходе из реакторов 1 ÷ 4; $d_{ген.}$ – удельный вес гидрогенизата; $d_{пл.}$ – удельный вес платформата; $O_{чис.}$ – октановое число платформата; $T_{к}^{верх}$ – температура верха отпарной колонны.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, для технологической установки риформинга имеем два критерия управления для каждого из составляющих его блоков: I блок – гидроочистка, II блок – платформинг.

При этом связь между этими двумя критериями была бы возможна через активность катализатора, которая зависит от степени очистки гидрогенизата [2]. Однако, в течении небольшого промежутка времени для оперативного управления учет падения активности катализатора практически невозможен ввиду его нечувствительности.

Очень важен тот факт, что достижение вышеуказанных целей управления по каждому блоку должно соответствовать выполнение целого ряда ограничительных условий:

– на количество перерабатываемого сырья для платформинга гидрогенизата:

$$\int_0^T x_r(t)dt \le b_r ,$$

$r = \overline{1, R}$ – тип входного потока;

– на выпуск нецелевых продуктов (сероочищенный бензин, водородосодержащий газ и т.д.):

$$\int_0^T x_k^i(t)dt \le b_k ,$$

$k = \overline{1, K}$ – тип нецелевых продуктов, $i = \overline{1, M}$ – агрегат;

– на выпуск целевого продукта:

$$\int_0^T x_j^i(t)dt \le b_j ,$$

$j = \overline{1, N}$, $i = \overline{1, M}$, j – тип продукта, i – агрегат;

– на качество сырья (фракционный состав), полупродуктов (содержание водорода в водородосодержащем газе), выходных продуктов (для гидроочистки – содержание серы, для риформинга – октановое число):

$$\Phi_z^{imin} \le \Phi_z^i \le \Phi_z^{imax} ,$$

$z = \overline{1, L}$ – индексы сырья, полупродуктов и выходных продуктов;

– балансовое ограничение:

$$\sum_r x_r - \sum_j x_j \ge 0 ,$$

r – тип входного потока, j – тип выходного потока;

– на изменения управляющих (режимных) параметров функционирования отдельных агрегатов:

$$u_g^{imin} \le u_g^i \le u_g^{imax} ,$$

i – агрегат, g – параметр.

Следовательно, в целом оптимальное управление технологической установкой каталитического риформинга состоит в том, чтобы выбрать такие управляющие воздействия u_g^i, обеспечивающие оптимальность выбранных критериев: $C_{серн.}^{вых} \to \min$, $P_{вых} \to \max$ (для каждого блока технологической установки) при вышеперечисленных ограничениях [3].

Литература:

1. Ибрагимов И.А., Эфендиев И.Р. Методы оптимального управления нефтехимическими технологическими процессами, Теория и применение. – Баку : Элм, 1997.
2. Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Пашков В.В. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга // Российский журнал химии. – 2007. – № 4. – С. 60–68.
3. Khelassi A. Analysis and Assessment of Interaction in Process Control Systems. PhD, University of Nottingham, England, 1991.

References:

1. Ibragimov I.A., Efendiev I.R. Methods of optimal control for petrochemical technological processes, Theory and Application. – Baku : Elm, 1997.
2. Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Pashkov V.V. Current state of catalyticreforming process for gasoline fractions. Experience in the production and commercial operation of reforming catalysts // Russian Journal of Chemistry. – 2007. – № 4. – P. 60–68.
3. Khelassi A. Analysis and Assessment of Interaction in Process Control Systems. PhD, University of Nottingham, England, 1991.

УДК 519.711

КОНЦЕПЦИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ВАКУУМНЫМ БЛОКОМ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

●●●●●

THE CONCEPT OF MODELING AND CONTROL OF A VACUUM BLOCK IN OIL REFINING

Меликов Эльчин Адиль оглы
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Управление и инженерия систем»,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
elchin03@mail.ru

Ализаде Кенуль Натик кызы
магистр,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
kenul-alizade@mail.ru

Аннотация. На основе всестороннего изучения и анализа функционирования вакуумного блока установки переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6 изучены основные характерные особенности технологических процессов, протекающих в данном блоке. На основе построения математических моделей рассматриваемого процесса сформулирована физически обоснованная математическая постановка задачи оптимизации и предложен эффективный метод детерминированного аналога поставленной задачи.

Ключевые слова: первичная переработка, вакуумный блок, задача оптимизации, стохастическая задача, математическое программирование, нелинейная задача.

Melikov Elchin Adil
Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
elchin03@mail.ru

Alizade Kenul Natig
Master,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
kenul-alizade@mail.ru

Annotation. On the basis of a comprehensive research and analysis for the vacuum block functioning of the ELOU-AVT-6 oil refining installation, the main characteristic features of the technological processes occurring in this unit are studied. Based on the construction of mathematical models for the process under consideration, a physically justified mathematical statement of the optimization problem is formulated and an effective method of a deterministic analogue of this problem is proposed.

Keywords: primary processing, vacuum block, optimization problem, stochastic task, mathematical programming, nonlinear problem.

Известно, что режимы работы каждого технологического аппарата установки первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6 оказывает большое влияние на производительность всей технологической системы в целом, как в отношении эффективности, так и обеспечения качества получаемых целевых продуктов. Поэтому при решении задач математического моделирования и построения оптимальной системы управления вакуумной установкой, технологическую установку ЭЛОУ-АВТ-6 следует рассматривать в целостности как сложную систему, состоящую из большого числа различных технологических аппаратов, связанных между собой сложными технологическими взаимосвязями [1].

В настоящее время из-за отсутствия технических средств и методов оперативного контроля в промышленных условиях качественные показатели получаемых светлых нефтепродуктов определяются традиционными способами, т.е. преимущественно в заводских лабораторных условиях. Кроме того, анализ и опыт эксплуатации технологической установки ЭЛОУ-АВТ-6 даже после ее модернизации показывает, что на первичных нефтеперерабатывающих технологических установках количество сырой нефти, поступающей на переработку и показатели ее качества не являются постоянными, а меняются в широком диапазоне по случайным законам. В связи с вышеуказанными обстоятельствами существующие локальные системы контроля и стабилизации режимных параметров, построенных по одноконтурному принципу не могут обеспечить получения желаемых технико-экономических показателей.

Поэтому, исходя из фактического опыта эксплуатации рассматриваемого комплекса ЭЛОУ-АВТ-6, можно сделать вывод, что исследование подобных сложных технологических систем как объектов неопределенности, то есть функционирующим в условиях стохастической информации, является более правильным и целенаправленным подходом.

Поэтому разработка комплекса математических моделей, осуществление математической формализации физически обоснованной задачи оптимизации с учетом стохастических особенностей координат состояния, разработка алгоритма численного решения задачи стохастического программирования и, на уровне автоматического регулирования, оптимальный синтез регулятора режимных координат для много-

уровневой системы управления технологическим комплексом, осуществляющим первичную переработку нефти, исходные координаты состояния и управления которого меняются по случайным законам, являются актуальными проблемами как научного, так и экономического значения.

С учетом вышеуказанных специфических особенностей функционирования первичных нефтеперерабатывающих процессов предлагается комплекс математических моделей и методов оптимизации стохастических режимов на уровне оперативного управлении, а также синтез оптимального регулятора для автоматической стабилизации параметров на втором уровне трехуровневой системы управления установкой первичной переработки нефти типа ЭЛОУ-АВТ-6, функционирующего в условиях стохастической неопределенности.

Для математической формализации задачи оптимального управления вакуумным блоком технологической установки ЭЛОУ-АВТ-6 воспользуемся упрощенной структурой, состоящей из 4-х укрупненных основных блоков:

- блок I – ректификационная колонна К-1;
- блок II – ректификационная (атмосферная) колонна К-2;
- блок III – ректификационная (вакуумная) колонна К-10;
- блок IV – стабилизационная колонна К-8 и колонны К-3 и К-4.

Прежде чем дать физически обоснованную математическую постановку задачи оптимизации рассматриваемым технологическим комплексом представим математические зависимости (модели), характеризующие количественные и качественные показатели выходных фракций в следующем виде [2]:

$$y_k = \bar{f}_k(x,\rho,u_q) + \xi_k,\ q = \overline{1,r},\ k = \overline{1,l}, \tag{1}$$

$$\upsilon_{ik} = \bar{g}_{ik}(x,\rho,u_q) + \xi'_{ik},\ i = \overline{1,m},\ k = \overline{1,l}, \tag{2}$$

здесь: y_k и υ_{ik} характеризуют соответственно расходы и показатели качества нефтяных фракций, x – расход сырой нефти, поступающей на переработку, ρ – показатель качества сырой нефти (удельный вес), u_q – управляющие параметры в ректификационных колоннах (температура в различных точках, давление, уровень и т.д.), ξ_k и ξ'_{ik} – случайные величины, характеризующие погрешности, средние значения которых равны 0.

Из выражений (1) и (2) видно, что функции y_k и υ_i определяются с определенными погрешностями и поэтому их средние значения можно определить с помощью регрессионных зависимостей: $\bar{f}_k(x,\rho,u_q)$ и $\bar{g}_{ik}(x,\rho,u_q)$. В связи с этим, решение задачи оптимизации по усредненным показателям целевых нефтепродуктов нельзя признать корректным, в силу чего такой подход может привести к существенным потерям.

Ограничения на качественные показатели для каждой фракции, получаемой на нефтеперерабатывающей установке математически можно представить в следующем виде:

$$\underline{b_{ik}} \le \upsilon_{ik} = g_{ik}\left(x,\ \rho,\ u_q,\ \xi'_{ik}\right) \le \overline{b_{ik}},\ i = \overline{1,m}, 1 \le q \le r, k = \overline{1,l}. \tag{3}$$

Здесь $\underline{b_{ik}}$ и $\overline{b_{ik}}$ – минимальное и максимальное значения показателей качества светлых нефтепродуктов. Все это обуславливает вероятностный характер функциональных ограничений, накладываемых на качественные показатели целевых нефтепродуктов:

$$P(\upsilon_{ik}) \ge \alpha_i, i = \overline{1,m}, \tag{4}$$

$$0 < \alpha_i < 1.$$

Значения ограничений на количество и качество целевых светлых нефтепродуктов и вероятность их выполнения задаются технологом-оператором в соответствии с регламентом процесса первичной переработки нефти. Также необходимо отметить, что выход каждого светлого нефтепродукта должен быть не меньше потенциальной возможности Q_k содержания данной фракции в сырой нефти, т.е.:

$$y_k = \bar{f}_k(x,\rho,u_q,\xi_k) \ge Q_k,\ k = \overline{1,l},\quad q = \overline{1,r}. \tag{5}$$

Участие в моделях (3) и (5) случайных параметров ξ_k и ξ'_{ik}, а также изменение параметров x и ρ по случайному закону показывает, что все вышеприведенные ограничения могут выполняться лишь с определенной вероятностью.

Таким образом, оптимизация режимов установки первичной переработки нефти при заданных значениях количества нефти (x) и удельного веса (ρ) заключается в определении таких значений управляющих параметров $u_q \in \overline{V}$, $q = \overline{1,r}$ в ректификационных колоннах, которые обеспечивали бы заданные значения качественных показателей каждого светлого нефтепродукта с вероятностью p_0, а их количества при этом должны быть близки к потенциальным возможностям (содержанию) данной фракции в составе сырой нефти, т.е.:

$$y_k \geq Q_k, k = \overline{1,l}, \quad P(\upsilon_{ik} \in B_{ik}, i = \overline{1,m}, k = \overline{1,l}, \underline{b_{ik}}, \overline{b_{ik}} \in B_{ik}) \geq 0.94 . \qquad (6)$$

Здесь B_{ik} – множество оценок качественных показателей нефтяных фракций.

В задаче оптимизации в качестве критерия выбран максимум математического ожидания прибыли от реализации целевых нефтяных фракций:

$$\Phi = \max_{u_q \in V} E\left\{ \sum_{k=1}^{l} c_k y_k - S \right\}, \qquad (7)$$

где $E(\cdot)$ – математическое ожидание, S – постоянная, характеризующая сырьевые и энергетические затраты установки первичной переработки нефти, c_k – стоимость единицы k-ого вида целевого светлого нефтепродукта, $\overline{V}$ – множество допустимых значений управляющих параметров.

Как видно из вышесформулированной математической постановки (1) – (7) задача оптимизации процесса первичной переработки нефти является нелинейной задачей стохастического программирования. Для решения данной задачи все виды ограничений, характеризующие материальные потоки, материальные балансы между колоннами были приняты детерминированными, а ограничения на качественные показатели нефтепродуктов – вероятностными. Анализ экспериментальных результатов показывает, что закон распределения основных координат данного процесса $y_k, k = \overline{1,l}$, $\upsilon_{ik}, i = \overline{1,m}$ имеет нормальный закон распределения.

Для численного решения нелинейной задачи стохастического программирования в научной литературе существуют различные приближенные и прямые методы. Однако, их применение связано с весьма сложными и громоздкими вычислительными процедурами [3].

Поэтому более практичным является использование методов построения детерминированного аналога. В процессе моделирования получены условные функции распределения $F(\upsilon_{ik} \mid x)$ случайного вектора υ_{ik}. Используя функцию $F(\upsilon_{ik} \mid x)$, стохастическую задачу математического программирования можно привести к эквивалентной детерминированной задаче. Тогда вероятностные ограничения (6) можно представить в следующем виде:

$$F(\upsilon_{ik} \mid x) \geq P_{0i}, i = \overline{1,m}, k = \overline{1,l},$$

где P_{0i} – минимально допустимые вероятностные пределы значений качества светлых нефтепродуктов.

Осуществим переход от случайных величин υ_{ik} к нормированным погрешностям, тогда

$$\vartheta_{ik}{}^{j} = (\theta_{ik}{}^{j} - \overline{\upsilon}_{ik}(x)) / \sigma_{ik},$$

где $\theta_{ik}{}^{j}$ – предельные значения качественных показателей k-го нефтепродукта для j-го аппарата, $\overline{\upsilon}_{ik}(x)$ – средние значения качественных показателей бензина, керосина, дизельного топлива, предсказанные регрессионной моделью, σ_{ik} – среднеквадратические отклонения случайных значений υ_{ik} при фиксированных значениях режимных параметров x.

Таким образом, данная концепция на основе учета сложных и многомерных взаимосвязей связей между различными технологическими аппаратами, составляющими установку первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6, обеспечивает наиболее адекватное и эффективное управление исследуемым вакуумным блоком рассматриваемой установки.

Литература:

1. Чигиринский М.Я. Оптимальное управление нефтеперерабатывающим производством с учетом взаимосвязи режимов технологических установок. Состояние и перспективы внедрения систем управления на предприятиях и в объединениях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2011. – С. 119–126.

2. Melikov E.A., Khanbutaeva N.A. Algorithm optimization static rejimes Installation of primary oil refining // National Science Review, Chinese Academy of Sciences. – Oxford University Press, 2017. – Issue 4(2). – Vol. 4. – P. 1459–1466.

3. Parks P.S., Scaufelberger W., Schimid Chr., Unbenhauen H. Application of adaptive control systems. Methods and application in adaptive control, berl. Heudelb. – N.Y. : Spring-Verlag, 2005. – P. 181–193.

References:

1. Chigirinsky M.Ya. Optimal control of oil refining production, taking into account the interconnection of the technological installations modes. Status and prospects of introducing control systems at enterprises and inassociations of the oil refining and petrochemical industries. – M. : TsNIITEneftekhim, 2011. – P. 119–126.

2. Melikov E.A., Khanbutaeva N.A. Algorithm optimization static rejimes Installation of primary oil refining // National Science Review, Chinese Academy of Sciences. – Oxford University Press, 2017. – Issue 4(2). – Vol. 4. – P. 1459–1466.

3. Parks P.S., Scaufelberger W., Schimid Chr., Unbenhauen H. Application of adaptive control systems. Methods and application in adaptive control, berl. Heudelb. – N.Y. : Spring-Verlag, 2005. – P. 181–193.

УДК 519.876.330

ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ ПИРОЛИЗНОЙ ПЕЧИ

●●●●●

STATEMENT AND METHOD FOR SOLVING THE OPTIMIZATION PROBLEM OF THE PYROLYSIS FURNACE

Меликов Эльчин Адиль оглы
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Управление и инженерия систем»,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
elchin03@mail.ru

Аббасзаде Гусейн Низами оглы
магистр,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
abbaszadehuseyn@yahoo.com

Аннотация. На основе всестороннего изучения и анализа функционирования технологического процесса пиролиза сформулирована физически обоснованная математическая постановка задачи оптимизации работы пиролизной печи. Предложен метод оптимального управления динамическими режимами рассматриваемой пиролизной печи крупнотоннажного производства этилена и пропилена ЭП-300.

Ключевые слова: пиролизная печь, технологический процесс, управляющие воздействия, оптимальная траектория, динамические режимы, задача оптимизации.

Melikov Elchin Adil
Ph. D., Associate Professor of
Control and engineering systems,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
elchin03@mail.ru

Abbaszade Huseyn Nizami
Master,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
abbaszadehuseyn@yahoo.com

Annotation. Based on a comprehensive study and analysis of the functioning of the pyrolysis process, a physically substantiated mathematical statement of the optimizing problem the operation of the pyrolysis furnace is formulated. The method of dynamic modes optimal control of the pyrolysis furnace under consideration for the large-capacity production ethylene and propylene EP-300 is proposed.

Keywords: pyrolysis furnace, technological process, control actions, optimal trajectory, dynamic modes, optimization problem.

Известно, что реакция пиролиза в трубчатой печи сопровождается коксоотложением на внутренней поверхности змеевиков, приводящему к изменению физико-химических характеристик реактора, а, значит к быстрому падению эффективности режима функционирования нестационарного технологического аппарата. Изменения толщины кокса в зависимости от времени имеет произвольный вид, и, в то же время зависит от возмущающих и управляющих воздействий на рассматриваемый процесс.

В качестве оценки состояния пиролизной печи (эффективности режима функционирования реакционного процесса) можно использовать нелинейную составляющую конверсии сырья, характеризующую снижение выхода целевого продукта из-за отложения кокса на стенках реактора. Исходя из этого, задача управления формулируется как задача выбора таких управляющих воздействий, которые обеспечивают минимальное значение критерия управления, то есть оценки состояния пиролизной печи, а также удовлетворяют ограничительным условиям, налагаемым на режим функционирования пиролизной печи. При этом, скорость изменения состояния реактора пиролиза зависит и от самого текущего состояния рассматриваемого аппарата [1]. То же следует и из описываемого уравнения оценки состояния. Тогда следует, что задача выбора режима реактора на конечном интервале управления должна решаться как динамическая, что целесообразно на достаточно малом интервале при прогнозируемых возмущениях по качеству сырья и известных нагрузках [2].

Оптимизация технологического процесса пиролиза осуществляется на текущем шаге управления *S* при условии, что в результате решения задачи оптимизации реакторного комплекса между технологическими аппаратами на этом шаге распределены нагрузки: x_{is} $(i = \overline{1, M})$.

Тогда математическое описание пиролизной печи может быть представлено нижеследующей системой уравнений:

$$\mu = b_1\mu + b_2 u + b_3 x_{is} + b_0, \quad (1)$$

$$\Delta T = d_1\Delta T + d_2 u + d_3 x_{is} + d_0, \quad (2)$$

где $u(t) = (T^n(t), Q^n(t))$ – вектор управляющих воздействий; $T^n(t)$ – температура пиролиза (температура на выходе из пирозмеевиков); $Q^n(t)$ – расход пара разбавления (отношение пар/сырье) для рассматриваемой системы граничные условия задаются в начале шага управления и записываются в виде:

$$\mu(\tau_k(t_0 + s - 1)) = \mu^0, \quad (3)$$

$$\Delta T(\tau_k(t_0 + s - 1)) = \Delta T^0. \quad (4)$$

Процесс оптимизации рассматривается на отрезке времени:

$$\Delta\tau = [(t_0 + s - 1);\ \tau_k(t_0 + s)].$$

При этом на управляющие воздействия накладываются ограничения:

$$\underline{T}^n \le T^n(t) \le \overline{T}^n, \quad (5)$$

$$\underline{Q}^n \le Q^n(t) \le \overline{Q}^n. \quad (6)$$

Оптимальная задача формулируется как задача отыскания такой допустимой вектор-функции $u(t)$, которая доставляет максимум нечеткому функционалу – состоянию печи:

$$I(u) = (\tilde{y}_{is} = (y_{is}(\mu, \Delta T, t), \alpha_{y_{is}}, \beta_{y_{is}})_{LR} \to \min, \quad (7)$$

И удовлетворяет требованиям к качеству пирогаза:

$$\underline{G} \le G(x_{is}, u(t), \tilde{y}_{is}(\mu(t), \Delta T(t), t)) \le \overline{G} \quad t \in \Delta\tau. \quad (8)$$

С помощью ограничений (8) задаются необходимые интервалы для содержания в пирогазе этилена, пропилена, этана, пропана, фракций C_4 и C_5 [3].

Таким образом, для решения вышепоставленной математической задачи (1-8) может быть применим принцип максимума Понтрягина. Для этого необходимо построить нечеткие аналоги критерия (7) и ограничений (8).

Заменив (7) четкими аналогами, получим:

$$y_{is}(\mu_i(t_1), \Delta T_i(t_1), t_1) \to \min. \quad (9)$$

$$\alpha_{y_{is}}(\mu_i(t_1), \Delta T_i(t_1), t_1) \to \max. \quad (10)$$

$$\beta_{y_{is}}(\mu_i(t_1), \Delta T_i(t_1), t_1) \to \min. \quad (11)$$

$$\alpha_{y_{is}}(\mu_i(t_1), \Delta T_i(t_1), t_1) \le \alpha'. \quad (12)$$

$$t_1 = \tau_k(t_0 + S).$$

Поскольку оптимизация осуществляется на достаточно малом интервале времени, то условие (12) можно учесть при свертке критериев (9) ÷ (11).

Четкий аналог ограничения (8) строится на основе принципа обобщения.

Введем дополнительную переменную z = t и дополним систему ограничений условиями:

$$\dot{z} = 1,$$

$$z(\tau_k(t_0 + S - 1)) = \tau_k(t_0 + S - 1).$$

Составим функцию Гамильтона:

$$H = \psi_1(b_1\mu + \langle b_2, u\rangle + b_3 x_{is} + b_0) + \psi_2(d_1\mu + \langle d_2, u\rangle + d_3 x_{is} + d_0) + \psi_3.$$

Сопряженная система имеет вид:

$$\begin{aligned} \dot{\psi}_1 &= -b_1\psi_1 \\ \dot{\psi}_2 &= -d_1\psi_2 \\ \dot{\psi}_3 &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Запишем условия трансверсальности:

$$\begin{aligned} \psi_1(t_1) &= \frac{\partial y_{is}(\mu(t_1))}{\partial\mu} - q\frac{\partial\alpha_{y_{is}}(\mu(t_1))}{\partial\mu} \\ \psi_2(t_1) &= \frac{\partial y_{is}(\Delta T(t_1))}{\partial\Delta T} - q\frac{\partial\alpha_{y_{is}}(\Delta T(t_1))}{\partial\mu} \\ \psi_3(t_1) &= \frac{\partial y_{is}(z(t_1))}{\partial z} - q\frac{\partial\alpha_{y_{is}}(z(t_1))}{\partial z}. \end{aligned} \quad (14)$$

При этом, отыскание оптимальной траектории сводится к поиску при заданных $\Delta\tau$, x_{l3} таких $(T^{п}(t), Q^{п}(t), \psi(\tau_k(t_0 + s - 1))$, которые удовлетворяют условиям (1), (2), (12) и необходимому условию оптимальности:

$$H(\mu^0(t), \Delta T^0(t), \psi^0(t), u^0(t), t) = \max_{u \in U} H(\mu^0(t), \Delta T^0(t), \psi^0(t), u(t), t), \; t \; t \in \Delta\tau,$$

где $\mu^0(t), \Delta T^0(t)$, $t \in \Delta\tau$ – оптимальная траектория допустимой вектор-функции $u(t)$; $\psi^0(t)$, $t \in \Delta\tau$ – решение уравнений (13) и (14). При решении поставленной задачи необходимо также учитывать ограничения (8)).

Таким образом, выше поставлена задача оптимизации функционирования пиролизной печи и предложен метод его решения. В связи с тем, что оценка состояния печи моделируется с помощью нечеткой переменной, предложен метод оптимизации динамических режимов рассматриваемых аппаратов, учитывающий специальную структуру условий трансверсальности.

Литература:

1. Barendregt S., Dente M., Ranzi E., Daim F. // Oil and Gaz J. – 2002. – V. 79. – № 14. – P. 90–118.
2. De Blieck J.L., Goossens A.J. // Informs. Chim. – 2001. – № 98. – P. 99–100, 103–107.
3. Локальные системы автоматической оптимизации пиролиза углеводородов / Ю. П. Русинковский, П.В. Костогрыз.

References:

1. Barendregt S., Dente M., Ranzi E., Daim F. // Oil and Gaz J. – 2002. – V. 79. – № 14. – P. 90–118.
2. De Blieck J.L., Goossens A.J. // Informs. Chim. – 2001. – № 98. – P. 99–100, 103–107.
3. Local automatic systems optimization of hydrocarbon pyrolysis / U.P. Rusinkovski, P.V. Kostogriz.

УДК 66.0

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИЕ КИСЛОРОДА

●●●●●

CATALYTIC PRODUCTION OF PHTHALONITRILE IN THE PRESENCE OF OXYGEN

Моран Христофорова Джессика Александра
студент группы МТС11-18-01,
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович
профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
alexandro.dgessika@gmail.com

Moran Christophorova Jessica Alexandra
student of MTS11-18-01 group,
Ufa State Petroleum Technical University

Movsumzade Eldar Mirsamedovich
Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry,
Ufa State Petroleum Technical University
alexandro.dgessika@gmail.com

Аннотация. Данная статья посвящена способу синтеза фталонитрила.

Annotation. This article is devoted to the method of phthalonitrile synthesis.

Ключевые слова: фталонитрил, синтез, каталитическое получение.

Keywords: phthalonitrile, synthesis, catalytic production.

Фталонитрилы является промежуточным продуктом для синтеза пигментов и красителей, красок, лаков, стабилизирующих агентов и других материалов [1]/

Производные фталонитрилов представляют собой относительно новый класс коммерческих высокоэффективных технических термореактивных материалов. Они проявляют очень высокую термическую и окислительную стабильность и выдающиеся высокотемпературные свойства. Они также не изменяют свои физические свойства до разложения при последующем отверждении и, следовательно, не имеют вязкоупругого перехода до термического разложения [2], [3]/

Нами синтезирован фталонитрил, общей формулы $C_6H_4(CN)_2$.

Синтез фталонитрила проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой показана на рисунке 1. Синтез проводили в периодическом режиме при заданных температурах путем пропускания газового аммиака через расплавленный фталевый ангидрид, перемешанный с катализатором. В качестве катализатора использовали γ-Al_2O_3 в виде порошка с диметрами частиц 200–400 мкм. Мелкий диаметр частиц необходим для взвешенного состояния катализатора в процессе синтеза. Конструкция реактора позволяет поддерживать взвешенное состояние катализатора при заданном расходе барботажа аммиака через расплав фталевого ангидрида. Непрореагировавший аммиак охлаждался до 60 ^{o}C, отделялся в отстойнике от капель жидкости и проходил каскад абсорберов для улавливания. После пропускания избыточного количества аммиака реакционную массу в нагретом состоянии переливали в металлические формочки для охлаждения и выделения твердого фталонитрила при нормальных условиях.

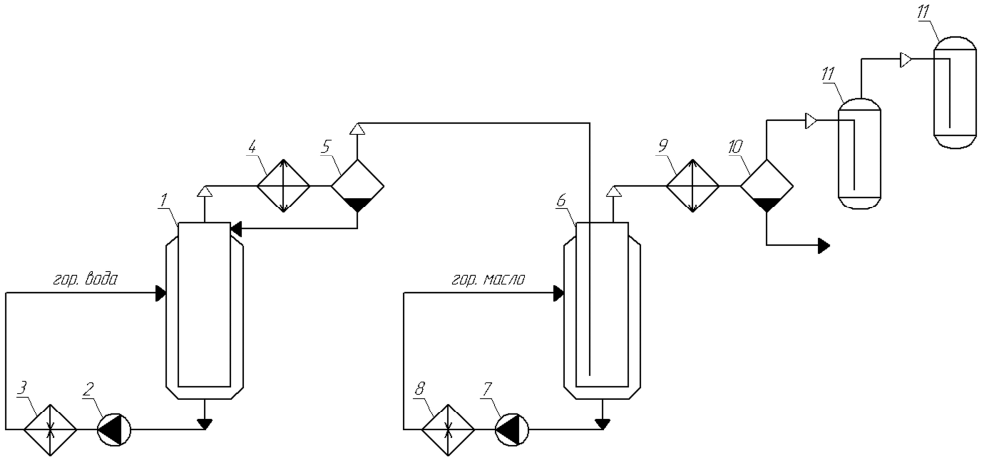


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки получения фталонитрила:
1 – испаритель водного раствора аммиака; 2, 7 – насос циркуляции горячей воды или масла;
3, 8 – водо- или масло-нагреватели; 4, 9 – конденсаторы; 5, 10 – отстойники; 6 – реактор; 11 – абсорберы

Результаты проведенного синтеза представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты синтеза фталонитрила

Показатель	Номер синтеза				
	1	2	3	4	5
Содержание катализатора, %масс	5 %масс.	5 %масс.	15 %масс.	15 %масс.	15 %масс.
Температура в реакторе, ^{o}C	210 ^{o}C	250 ^{o}C	200 ^{o}C	210 ^{o}C	230 ^{o}C
Время контактирования, мин	15	15	15	15	15
Нагрузка на катализатор по фталевому ангидриду, г/г$_{кат}$	19	19	5,7	5,7	5,7
Расход соли аммония в реактор, л/час	120	120	120	120	120
Содержание фталонитрила в продукте реакции, %масс.	6,2	8,9	5,9	8,7	15,6
Селективность процесса, %	100	99,8	100	100	100

Таблица 2 – Результаты синтеза фталонитрила

Показатель	Номер синтеза				
	6	7	8	9	10
Содержание катализатора, %масс	15 %масс.	20 %масс.	20 %масс.	20 %масс.	20 %масс.
Температура в реакторе, ^{o}C	250 ^{o}C	200 ^{o}C	210 ^{o}C	230 ^{o}C	250 ^{o}C
Время контактирования, мин	15	15	15	15	15
Нагрузка на катализатор по фталевому ангидриду, г/г$_{кат}$	5,7	4	4	4	4
Расход соли аммония в реактор, л/час	120	120	120	120	120
Содержание фталонитрила в продукте реакции, %масс.	26,1	16,2	28,9	30,5	41,5
Селективность процесса, %	99,7	100	100	100	99,1

Литература:

1. Способ получения фталонитрила. – URL : https://yandex.ru/patents/doc/RU2203270C2_20030427 (дата обращения: 29.03.2020 г.).
2. Keller T.M. Phthalonitrile conductive polymer // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1987. – № 25. – P. 2569–2576. doi: 10.1002/pola.1987.080250921.
3. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1988. – № 26. – P. 3199–3212. doi: 10.1002/pola.1988.080261207.

References:

1. The method of producing phthalonitrile. – URL : https://yandex.ru/patents/doc/RU2203270C2_20030427 (circulation date : 29.03.2020).
2. Keller T.M. Phthalonitrile conductive polymer // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1987. – № 25. – P. 2569–2576. doi: 10.1002/pola.1987.080250921.
3. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 1988. – № 26. – P. 3199–3212. doi: 10.1002/pola.1988.080261207.

УДК 66.0

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛОНИТРИЛА

●●●●●

MODERN METHODS OF PRODUCTION OF PHTHALONITRILE

Моран Христофорова Джессика Александра
студент группы МТС11-18-01,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович
профессор кафедры общей, аналитической
и прикладной химии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
alexandro.dgessika@gmail.com

Moran Christophorova Jessica Alexandra
student of MTS11-18-01 group,
Ufa State Petroleum Technical University

Movsumzade Eldar Mirsamedovich
Professor, Department of General,
Analytical and Applied Chemistry,
Ufa State Petroleum Technical University
alexandro.dgessika@gmail.com

Аннотация. Данная статья посвящена известным способам получения фталонитрила.

Annotation. This article is devoted to the known methods of phthalonitrile production.

Ключевые слова: фталонитрил, синтез, получение.

Keywords: phthalonitrile, synthesis, obtaining.

Фталонитрилы являются наиболее популярными исходными соединениями для синтеза органических красителей являются фталонитрилы. Но это далеко не весь возможный спектр их применения. Благодаря исследованиям их высокой термической и окислительной стабильности в разных условиях испытания, фталонитрил и его производные могут найти применения как матрицы в композиционных материалах.

Фталонитрил представляет собой соединение с молекулярной формулой $C_8H_4N_2$ или $C_6H_4(CN)_2$.

Фталонитрил был впервые описан в 1896 году Йоханнесом Пинновом. Он был отмечен как побочный продукт синтеза орто-дициандиазоамидобензола по реакции гидрохлорида орто-амидо бензонитрила, нитрита натрия и соляной кислоты. Первый намеренный синтез включал дегидратацию фталамида путем кипячения в уксусном ангидриде. Еще одним синтезом, представляющим исторический интерес, является реакция Розенмунда фон Брауна, в которой орто-замещенный дигалогенбензол обрабатывают цианидом меди (I), в результате чего галогенидные группы замещаются цианогруппами (рис. 1). Хотя известно, что в присутствии арилйодидов процесс протекает в 40–100 раз быстрее, чем с арилбромидами, в синтезе фталонитрилов преимущественно используют 1,2- дибромбензолы, что связано с легкостью их получения. [1]

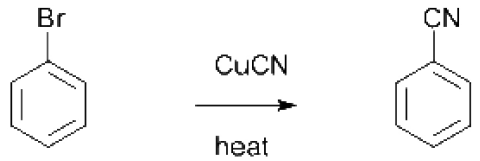


Рисунок 1 – Реакция Розенмунда фон Брауна

В настоящее время, существуют несколько основных методов изготовления фталонитрила. Данные способы были рассмотрены и занесены в таблицу 1.

Приведем краткое описание некоторых способов:

парофазная реакция аммиака и фталевого ангидрида на оксиде алюминия при высокой температуре. Побочными продуктами реакции являются фталимид и бензонитрил. Возможно использование следующих катализаторов: силикагель, боксит, окись тория, каолин. [2, с. 6]

производится в коммерческих целях из о-ксилола аммоксидированием (окислительным аммонолизом). Реакция катализируется оксидом ванадия-оксидом молибдена в реакторе с псевдоожиженным слоем – особом типе реактора, который может использоваться для выполнения различных многофазных химических реакций. В реакторе этого типа жидкость (газ или жидкость) пропускается через твердый гранулированный материал (обычно катализатор, возможно, имеющий форму крошечных сфер) с достаточно высокими скоростями, чтобы суспендировать твердое вещество и вести его так, как если бы оно было жидкостью – этот процесс известен как псевдоожижение. Химическая реакция имеет следующий вид (рис. 2):

Таблица 1 – Основные способы получения

№	Способ	Сырье	Условия	Катализатор	Источники
1	Присоединение	Фталевый ангидрид и аммиак	420–480 ºС, соотношение ФА:А = 1:100 в непрерывной газовой фазе	Окись Al	патент № 2192411
2	Окислительный аммонолиз	п-ксилол или м-ксилол, аммиак, воздух	340–380 ºС, соотношение п-ксилоло/м-ксилола : аммиак : кислород воздуха составляет 1 : 7 : 25	V_2O_5, MoO_3	Книга: Промышленная переработка нефти и развитие нефтехимии
3	Присоединение	Фталевый ангидрид и аммиак и кислород	310–350 ºС, взаимодействие ФА с А в присутствии кислорода или его смеси с инертным газом	Окись Al	патент № 2203270
4	Присоединение	фталевый ангидрид и аммиак	400 ºС, соотношение ФА : А = 1 : 10, в газовой фазе	WO_3	Книга: Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей [5, с. 865]
5	Присоединение	п-ксилол, аммиак, кислород и аозт	350–480 ºС, при четырехсемикратном избытке аммиака и кислорода в газовой фазе	Окислы металлов переменной валентности, преимущественно на пятиокиси ванадия	Справочник нефтехимика [6, с. 286]

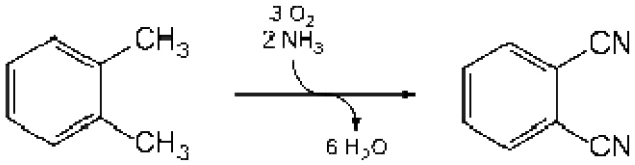


Рисунок 2 – Реакция получения фталонитрила. Процесс одностадийного аммоксидирования о-ксилола при температуре 380 °С и катализаторах [3, с. 37]

производится промышленным способом из фталевой кислоты, фталамида или фталимида по реакции с аммиаком и удалению воды при температуре 310-350°С в газовой фазе с катализатором. В качестве катализатаров могут выступать: окиси вольфрама, хрома или марганца. [4, с. 5]

Литература:

1. Wiley Online Library : [сайт]. – URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cber.189602901118 (дата обращения: 29.03.2020).
2. Патент № 2192411 Российская Федерация, МПК С 07 С 255/51, 253/28. Способ получения фталонитрила: № 2192411: заявл. 07.08.2000 : опубл. 10.11.2002 / Павлович Л.Б., Салтанов А.В., Самигулина Л.А. – 7 с.
3. Исмаилов Р.Г. Промышленная переработка нефти и развитие нефтехимии. – Баку : Азербайджанское государственное издательство, 1964. – 368 с.
4. Патент № 2203270 Российская Федерация, МПК С 07 С 255/51, 253/28. Способ получения фталонитрила: № 2203270: заявл. 17.07.2000: опубл. 10.06.2002 / Павлович Л.Б., Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Трясунов Б.Г. – 8 с.
5. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителе. – 3-е изд. – Л. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 921 с.
6. Справочник нефтехимика в 2-х т. Т. 2 / под общей ред. С.К. Огородникова. – Л. : Химия, 1978. – С. 592.

References:

1. Wiley Online Library : [site]. – URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cber.189602901118 (address date : 29.03.2020).
2. Patent № 2192411 Russian Federation, IPC C 07 C 255/51, 253/28. Method of obtaining phthalonitrile: № 2192411: claimed. 07.08.2000 : op. 10.11.2002 / Pavlovich L.B., Saltanov A.V., Samigulina L.A. – 7 p.
3. Ismailov R.G. Industrial oil processing and petrochemistry development. – Baku : Azerbaijan State Publishing House, 1964. – 368 p.
4. Patent № 2203270 Russian Federation, IPC C 07 C 255/51, 253/28. Method of obtaining phthalonitrile: № 2203270: declared. 17.07.2000: op. 10.06.2002 / Pavlovich L.B., Saltanov A.V., Samigulina L.A., Tryasunov B.G. – 8 p.
5. Vorozhtsov N.N. Fundamentals of synthesis of intermediate products and dye. – 3rd ed. – L. : State scientific and technical publishing house of chemical literature, 1950. – 921 p.
6. Directory of petrochemistry in 2 v. V. 2 / under the general editorship of S.K. Ogorodnikov. – L. : Chemistry, 1978. – P. 592.

УДК 66.061.14

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАСАДОЧНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНН С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ ИХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

●●●●●

SOME PACKED EXTRACTION COLUMNS RESEARSH ASPECTS FOR HYDRODYNAMIC AND MASS TRANSFER CHARACTERISTICS STUDY

Муллабаев Камиль Азаматович
аспирант кафедры нефтехимии
и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Константинов Егор Константинович
аспирант кафедры нефтехимии
и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Лесной Денис Вячеславович
аспирант кафедры нефтехимии
и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
denislesnoy1992@gmail.com

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант кафедры нефтехимии
и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Mullabaev Kamil Azamatovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
kamil200995@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
churakovack@rambler.ru

Konstantinov Egor Konstantinovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
george.coin2@gmail.com

Lesnoy Denis Vyacheslavovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
denislesnoy1992@gmail.com

Mannanov Timur Ilnurovich
Post-graduate of Department of
Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
t.i.mannanov@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены основные параметры, влияющие на эффективность насадки применительно к колоннам жидкостной экстракции. Представлена методика определения времени пребывания потока в слое насадки, а также удерживающей способности насадки при помощи метода возмущений. Затронуты некоторые особенности проведения исследования насадочных экстракционных колонн методом возмущений.

Ключевые слова: время пребывания, насадка, удерживающая способность, функция отклика, экстракционная колонна.

Annotation**.** Main characteristics affecting to packing efficiency as applied to liquid-liquid extraction column was considered. A technique for determination the residence time in packing bed and liquid holdup by means of perturbations method was presented. Some features of research practice of packed extraction column using perturbations method was affected.

Keywords: residence time, packing, liquid holdup, response curve, extraction column.

Жидкостная экстракция является широко известным процессом разделения, который в течение многих лет широко используется в химической промышленности, например, при селективной очистке масляных фракций, при очистке сжиженных газов от сероводорода, при получении нефтехимических продуктов, при извлечении металлов, в ядерном синтезе, в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. В процессе жидкостной экстракции растворимый компонент переносится из капель дисперсной фазы в ядро сплошной фазы или наоборот.

Наиболее распространенным типом экстракционных колонн являются насадочные колонны. Данные колонны могут быть оборудованы как насыпной насадкой (кольца Рашига, кольца Палля, седла Intalox, седла Берля), так и регулярной насадкой (Mellapak типа X и Y, SMVP и др.). Некоторые типы применяемых насадок представлены на рисунке 1:

Рисунок 1 – Некоторые типы насадок, применяемых в промышленных экстракционных колоннах:
1 – кольца Палля; 2 – седла Берля; 3 – седла Intalox; 4 – регулярная насадка Mellapak;
5 – регулярная насадка SMVP

Основными показателями работы насадочных контактных устройств являются пропускная способность и эффективность [2]. Пропускная способность насадки определяется предельными скорости захлебывания фаз (м/с) и зависит от:

– характеристик насадки (материал, удельная поверхность a_p, доля свободного объема ε);
– физических свойств контактирующих фаз (плотность ρ, вязкость μ, поверхностное натяжение σ).

Эффективность насадки может характеризоваться количеством переносимого вещества из одной фазы в другую, приходящегося на единицу объема насадки, называемая также плотностью потока вещества М, кг/м^3 [3]:

$$M = K_V\, a\, \Delta C\, \tau,$$

где K_V – объемный коэффициент массопередачи, м/с; a – удельная поверхность контакта фаз м^2/м^3; $\Delta C = C - C^*$ – движущая сила процесса массообмена, определяемая как разность между концентрацией компонента в потоке одной фазы и концентрацией вещества, равновесной с концентрацией компонента в потоке другой фазы, кг/м^3; τ – время контакта фаз, с.

Столь большое число параметров, определяющих эффективность работы насадки, в общем случае зависит от величины удерживающей способности (УС) по дисперсной фазе Φ_d и времени пребывания капель дисперсной фазы в насадке τ_d. С ростом УС по дисперсной фазе рост удельной поверхности контакта фаз наблюдается до тех пор, пока капли дисперсной фазы не начнут коалесцировать внутри насадки с образованием более крупных капель [4], при этом наступает захлебывание колонны. Время контакта фаз в слое насадки τ определяется временем пребывания капель дисперсной фазы в насадке τ_d, которое, как правило, меньше, чем время пребывания сплошной фазы в насадке τ_c.

Таким образом, наиболее значимыми параметрами, определяющими эффективность насадки, являются удерживающая способность по дисперсной фазе Φ_d и время пребывания капель дисперсной фазы в насадке τ_d. Установление численных значений Φ_d и τ_d обычно проводят на лабораторных колонках. Тем не менее, знания, касающиеся моделирования и расчета экстракционных колонн, довольно далеки от идеала. Это главным образом связано со сложной гидродинамической обстановкой, а также со сложностью представления эффективности массопереноса [5]. Кроме того, в отличие от тарельчатых и распылительных экстракционных колонн, в насадочных экстракторах визуальное исследование процессов, протекающих непосредственно внутри насадки, практически нереализуемо.

Наиболее эффективным методом изучения гидродинамики насадочных экстракторов является метод возмущений [6]. Суть метода заключается в том, что в ядро потока, поступающего в колонну, вводят трассер. В данном случае будет рассматриваться импульсный ввод, когда трассер впрыскивается в поток в течение очень короткого промежутка времени. После впрыскивания и смешения трассера с потоком на входе в колонну фиксируют время появления сигнала τ_0. На выходе из колонны анализируют концентрацию вымываемого из аппарата трассера с течением времени. Концентрация трассера может быть определена различными методами, в зависимости от природы трассера (солевые растворы – кондуктометрическим методом, растворы кислот и оснований – потенциометрическим методом, окрашенные растворы – фотоколориметрическими методами). В результате эксперимента получается так называемая функция отклика, представленная на рисунке 2. Функция отклика позво-

ляет определить среднее время пребывания трассера в насадке T, что соответствует среднему времени пребывания потока в насадке:

$$T = M_1 = \frac{\int_0^{+\infty} \tau C(\tau)\, d\tau}{\int_0^{+\infty} C(\tau)\, d\tau},$$

где M_1 – первый статистический момент; значения интегралов могут быть найдены приближенно численными методами, например, методом трапеций.

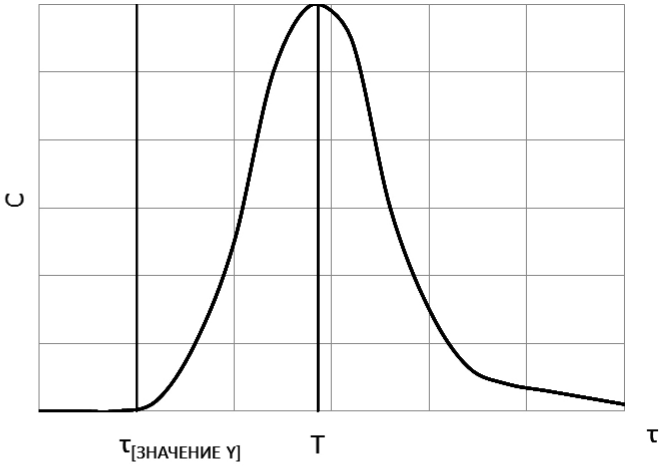


Рисунок 2 – Функция отклика на импульсное возмущение

Зная значение среднего времени пребывания фазы в насадке, можно определить значение удерживающей способности Ф:

$$Ф = W \cdot T = \frac{V}{V_{нас}} \cdot T,$$

где W – объёмная скорость подачи фазы, $с^{-1}$; V – объемный расход фазы, $м^3/с$; $V_{нас}$ – объем насадочного слоя, $м^3$.

Таким образом, были затронуты некоторые аспекты исследования насадочных экстракционных колонн, в том числе и методом возмущения. Показано, что для сравнительной оценки эффективности массообмена различных типов насадок в экстракционных колоннах необходимо иметь экспериментальные данные по характеристикам насадок (материал, удельная поверхность a_p, доля свободного объема ε), данные по времени пребывания потоков, а также данные по удерживающей способности насадки.

Литература:

1. Prediction of enhancement factor for mass transfer coefficient in regular packed liquid-liquid extraction columns / A. Rahbar [et al.] // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2011. – № 89. – P. 508–519.
2. Чуракова С.К., Самойлов Н.А. Об эффективности работы контактных устройств ректификационных колонн йлов // Нефтегазопереработка. – 2014. – С. 208–211.
3. Morales C. Modeling and simulation of a liquid extraction column with structured packing / C. Morales, H. Elman, A. Perez // Computers & Chemical Engineering. – 2007. – № 31. – P. 1694–1701.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М. : Химия, 1966. – С. 550.
5. Ballard J. Limiting Flow Phenomena in Packed Liquid-liquid Extraction Columns / J. Ballard, E. Piret // Industrial and Chemical industry. – 1950. – V. 6. – № 42. – P. 1088–1098.
6. Самойлов Н.А. Моделирование в химической технологии и расчет реакторов. – Уфа, 2005. – 224 с.

References:

1. Prediction of enhancement factor for mass transfer coefficient in regular packed liquid-liquid extraction columns / A. Rahbar [et al.] // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2011. – № 89. – P. 508–519.
2. Churakova S.K., Samoylov N.A. About operating efficiency of distillation column internals // Oil and gas processing. – 2014. – P. 208–211.
3. Morales C. Modeling and simulation of a liquid extraction column with structured packing / C. Morales, H. Elman, A. Perez // Computers & Chemical Engineering. – 2007. – № 31. – P. 1694–1701.
4. Treybal R. Liquid Extraction. – M. : Chemistry, 1966. – P. 550.
5. Ballard J. Limiting Flow Phenomena in Packed Liquid-liquid Extraction Columns / J. Ballard, E. Piret // Industrial and Chemical industry. – 1950. – V. 6. – № 42. – P. 1088–1098.
6. Samoylov N.A. Chemical Modeling and Reactor Design. – Ufa, 2005. – 224 p.

УДК 678.762.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ

●●●●●

THE RESEARCH OF MAGNETIC POLYMERIC COMPOSITE SORBENTS

Мустафаева Рена Эльдаровна
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
научно-исследовательская лаборатория
«Новые химические материалы и технологии»,
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
rena-babaeva0@rambler.ru

Аннотация. Разработаны синтетические подходы к созданию магнитоактивных полимеров, способных сорбировать субстраты различной природы (газы, алканы, спирты). Показано, что магнитные характеристики таких систем определяются магнитными свойствами полиядерных фрагментов в их составе, что является важным свойством для направленного получения композиционных материалов с заданными магнитными свойствами. Полученные соединения могут найти применение как основа создания новых магнитных материалов, магнитных сорбентов.

Ключевые слова: магнитореологические материалы, ферромагнитные наполнители, магнитные материалы, магнитные сорбенты.

Mustafayeva Rena Eldar
Leading Research fellow, chem. Sciences,
Scientific-research laboratory
«New chemical materials and technologies»,
University of Oil and Industry,
Republic of Azerbaijan
rena-babaeva0@rambler.ru

Annotation. Synthetic approaches to the creation of magnetically active polymers capable of sorption substrates of various natures (gases, alkanes, alcohols) have been developed. It is shown that the magnetic characteristics of such systems are determined by the magnetic properties of polynuclear fragments in their composition, which is an important property for the directed production of composite materials with specified magnetic properties. The resulting compounds can be used as the basis for the creation of new magnetic materials, magnetic sorbents.

Keywords: magnetorheological materials, ferromagnetic fillers, magnetic materials, magnetic sorbents.

Magnetic polymer composites are of great interest in terms of fundamental research. Magnetorheological materials refer to composite materials consisting of ferro- or ferrimagnetic particles having their own magnetic moment, placed in a paro- or diamagnetic medium with rheological properties. The rheological properties of such materials are altered by the interaction of the magnetic filling particles with the external magnetic field. Para- or diamagnetic medium with rheological properties. The mechanical, electrical and magnetic properties of magnetic composites can be controlled by a magnetic field, which allows them to be classified as multifunctional materials. The search for and development of such magnetic elastomer materials is relevant. We have studied the technology of making composite materials based on polymer and a mixture of ferromagnetic fillers. [1]

As you know, composites are many component materials consisting of two or more components with a clear between phase boundaries them, while the properties of the composites can not be determined by the properties of each of the phases separately, but only taking into account their interaction. Such materials, which are actually a matrix with fillers included in it, differ in the types of matrices (organic, inorganic, polymer, metal) and fillers. [2] Obtaining new effective sorbents is of paramount importance for solving environmental problems associated with the increased content of a number of toxic compounds in natural waters used in urban water supply systems, as well as in the oil industry, as it is known, oil production is accompanied by the inevitable release of hydrocarbons into the environment. The largest losses of oil and petroleum products are associated with their sea transportation from production areas. Despite the fact that oil pipelines are a cheaper and more environmentally friendly method of oil delivery, tankers carry out the bulk of the transportation. Emergencies on board tankers, draining of flushing and ballast water worsen the environmental situation, cause significant damage to the environment. Oil spills also occur during accidents on offshore platforms from which wells are drilled and oil is produced offshore. To clean the surface of water from oil films, it is necessary to use magnetic composite sorbents based on polymer matrices, which have increased buoyancy, mechanical strength and high absorption capacity in relation to oil products and oil. It should be noted that today polymer-inorganic sorbents have become the objects of a wide variety of sorption studies.

The purpose of the work is to develop effective ways to obtain magnetically active polymer sorbent composites, which combine the presence of magnetic centers with the presence of pores suitable for sorption of certain substrates, and to establish factors affecting their structure, magnetic and sorption characteristics.

When dispersing crystals of magnetite Fe_3O_4 and maghemite γ-Fe_2O_3 in porous polymer spherical granules, non-magnetic sorbents become magnetically active and react to a magnetic field. The use of such materials in sorption processes makes it possible to replace the complex procedure for separating spent sorbent from solution with a simple magnetic separation method. Magnetic polymer granules can be obtained by depositing iron oxides directly in a polymer matrix that limits the growth of magnetic particles, as a result, their size becomes smaller than in the absence of polymer, and magnetic properties are improved.

At the same time, hybrid materials must satisfy the following two conditions, firstly, so that the imposed magnetic activity does not impair the sorption properties of polymer materials, and secondly, that the composites remain magnetized for many sorption-desorption cycles.

Results are obtained on the effect of a magnetic field on the process of producing magnetic composites. It is established that the combination of magnetic and elastic properties leads to the appearance in these types of composite materials of a unique ability of the material to reversibly change the size and viscous elastic properties in an external magnetic field. In a uniform magnetic field, such materials have a magnetically controlled elastic modulus, and strong magnetostriction is observed in inhomogeneous fields. For the synthesis of magnetic elastomers used silicone polymer matrix SIEL. Silicone oligomer with vinyl and hydride groups at 100-150^{0}C interacts in the presence of a platinum catalyst. Magnetic particles are introduced into the matrix: Fe – 2 μm, Fe_3O_4 – 0.2-0.5 μm.

In a magnetic field, the polymer macromolecules are oriented, and in the presence of magnetic particles, the elastomers are structured. To achieve high magnetic characteristics of magnetic elastomers, it is known that it is necessary to introduce the maximum possible number of magnetic fillers. However, at a very high value of the degree of filling, the material loses cohesive strength. At various degrees of filling with magnetic particles of 3, 5, and 12 volume % Fe, structured elastomers with various elastic magnetostrictive characteristics were obtained. There is a different viscoelastic behavior of the polymer when exposed to a uniform magnetic field during various deformation processes. The residual deformation in a uniform magnetic field depends on the type of magnetic particles and increases with an increase in their content.

Synthetic approaches to the creation of magnetically active polymers capable of sorption substrates of various natures (gases, alkanes, alcohols) have been developed. It is shown that the magnetic characteristics of such systems are determined by the magnetic properties of polynuclear fragments in their composition, which is an important property for the directed production of composite materials with specified magnetic properties. The resulting compounds can be used as the basis for the creation of new magnetic materials, magnetic sorbents.

The highest value of the elastic modulus is observed for structured compositions with parallel oriented strains and magnetic field intensities. It has been revealed that with the use of a magnetically sensitive polymer in the process of sequential pumping as a liquid separator it gives the greatest economic effect. Depending on the relief of the pipelines and the properties of the relief of the pipeline and the properties of the pumped liquids, the necessary magnetic field strength is selected using the results obtained.

Литература:

1. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предотвращение и реагирование на аварийные разливы нефти и нефтепродуктов. – М., 2005. – 368 с.

2. Леон-Гонсалес М.Е., Перес-Аррибас Л.В. Химически моди-фицированные полимерные сорбенты для предварительной концентрации образца // Журнал Хроматографии. – 2000. – Т. 902. – С. 3–16.

References:

1. Vorobyov Yu.L., Akimov V.A., Sokolov Yu.I. Prevention and response to emergency oil and oil product spills. – M., 2005. – 368 p.

2. León-González M.E., Pérez-Arribas L.V. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration // J. Chromatogr. – 2000. – V. 902. – P. 3–16.

УДК 598

IN CORROSIVE ENVIRONMENTS, CORROSION INHIBITORS CONTAINING NITROGEN, SULFUR AND PHOSPHORUS BASED ON RECYCLED MATERIALS IMPACT ON METAL ST 20

Narzullaev Akmal Кнollinorovich
Graduate student,
Tashkent Scientific-Research Institute of Chemical Technology LLC, Republic of Uzbekistan,
akmal.narzullayev.90@mail.ru

Beknazarov Khasan Soyibnazarovich
Dr. Tech. sciences, leading researcher,
Tashkent research institute of chemical technology, Republic of Uzbekistan

Jalilov Abdulahat Turapovich
Dr. Chem. sciences,
Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Republic of Uzbekistan

Annotation. In the world, corrosion of metals, including carbon steel, is a serious problem in many industries, especially during processes such as pickling and acid washing of steel. Therefore, the development of inhibitory compositions is of great theoretical and practical importance. One of the ways to protect metals from corrosion is the use of organic inhibitors, which are heterocyclic compounds containing phosphorus, sulfur, nitrogen and having π bonds.

Keywords: inhibitory compositions, alcanolamin, Incorgaz T 21, adsorption free energies, gravimetric detection.

Purpose of work. Development of a technology for the production of phosphorus, nitrogen, metal-containing new oligomers based on compounds containing inhibitory compositions and their use to obtain polymer composite materials.

Methods. Studies were carried out by methods of chromium-mass spectroscopy, NMR, NMR, electron microscopy, elemental analysis, spectroscopy of electrochemical impedance. Data on the mechanism of the corrosion process in the studied media were obtained depending on the duration of the experiment and the concentration of inhibitory compositions and their adsorption characteristics were determined.

Obtaining a corrosion inhibitor is that they carry out the reaction of alcanolamin with an adduct (a mixture of phosphoric acid and urea) in a certain ratio of the components taken and in the presence of vegetable oil.

In a three-necked flask equipped with a stirrer, reflux condenser and thermometer, 20 g of adduct was charged. The resulting mixture was heated to a temperature of 120 °C until a homogeneous liquid mixture was formed and 10 g of alcanolamin was added with stirring. The mixture was then heated until completely homogeneous (1 hour, 120 °C). Then the temperature of the reaction mixture was cooled to 90 °C and 5.5 g of vegetable oil was added. The reaction mixture with continuous stirring at a temperature of 110 °C was kept for 2 hours. Then the product was cooled to room temperature.

Scientific novelty. Effective and cost-effective metal corrosion inhibitors based on organic compounds have been synthesized. The effectiveness of inhibitors in various aqueous media has been investigated. Corrosion current and corrosion rate, degree of protection, temperature dependence of the braking coefficient, concentration and conditions necessary for optimal protection are determined.

Practical value. The results of the study expand the protective mechanism of organic inhibitors and help establish a new direction for the effective protection of inhibitor metals. The inhibitors studied have good prospects for use in water supply, recycled water, as well as in the oil, petrochemical and gas chemical industries due to their low toxicity and high efficiency.

Introduction. The modern protection of metals from corrosion is the introduction into the hostile environment of specially selected inhibitor compounds. Corrosion inhibitors are organic and inorganic substances, the presence of which in small quantities dramatically reduces the dissolution rate of the metal and reduces its possible harmful effects. Inhibitor corrosion protection is widely used in many sectors of modern industrial production and agriculture: when transporting gas and oil through pipelines, to preserve metal products in the inter-operational period, to protect against corrosion by fuels and lubricants, as well as in water-salt, acid, alkaline, water-organic and organic environments, in fresh, sea water, and corrosion in atmospheric conditions and soil.

Based on the foregoing, we synthesized oligomeric corrosion inhibitors based on local raw materials, which protect metals from corrosion in the heat supply system and ensure reliable operation of all elements

of the system by preventing the formation of any type of deposits on the internal surfaces of boilers (heaters) and pipelines of heating networks, and all types of corrosion damage to internal surfaces[1].

Corrosion of equipment is one of the main causes of premature failure of chemical equipment, due to exposure to corrosive substances. The most effective method of protecting equipment from corrosion is the use of corrosion inhibitors. We propose the use of oligomeric corrosion inhibitors, which, due to the film-forming ability of the oligomer, can form thin film coatings on the internal surfaces of equipment, having the inhibitory ability to protect equipment from corrosion [2].

Experimental part. Oligomeric corrosion inhibitors were obtained on the basis of a nitrogen-containing adduct of melamine and urea, which interacted with various reagents to synthesize corrosion inhibitors. The effect of corrosion inhibitor on steel-20 samples (characteristic of steel-20 material: chemical composition of the material in % C-0,17-0,24, Si-0,17-0,37, Mn-0,35-0,65, Ni-0,25, S-0,04, P-0,04, Cr-0,25, Cu-0,25, As-0,08) in an acidic environment for 240 hours studied according to GOST - 9.506-87, GOST -9.505-86, GOST - 9.502-82.

Results and its discussion. Corrosion inhibitor IK-2 synthesized on the basis of secondary raw materials, 1 : 0.5 with alcanolamin with an adduct (a mixture of phosphoric acid and urea).

Recovered petroleum products contain mineral salts and mechanical impurities, such as sodium chloride, calcium chlorine, magnesium chlorine, gaseous carbon dioxide.

The effects of corrosion inhibition were studied when exposed to acid and alkaline fluids flowing through pipes (table 2).

Synthesized multicomponent corrosion inhibitors. The mechanism of protection against corrosion and the formation of self-regulating surface layers was revealed (Fig. 1).

Fig.1. The effect of IK-2 (a) and Incorgaz T 21 (b) on the metal St-20 at 30–60 °C

The results of the study show that the synthesized compositions of corrosion inhibition slow down the corrosion processes both on the surface of pure steel and on the surface of corrosive steel. Synthesized inhibitory corrosion, reducing the concentration of atomic hydrogen, also prevents the fragility of the metal [3].

The values of the free energy of adsorption indicate that the inhibitors function by physical adsorption on the surface of the metal. Typically, adsorption free energies of up to 20 KJ / mol correspond to the electrostatic interaction between charged molecules and a charged metal (indicating physical adsorption), while values more negative than 40 KJ / mol include charge separation or transfer from molecules inhibitor to the metal surface to form a coordination type bond (indicating chemisorption). The results presented in the table show that the values of the free energy of adsorption for all studied systems lie between –9.8 and –10.7 kJ / mol, which indicates spontaneous adsorption of additives by the mechanism of physical sorption.

The thermodynamic model is very useful for explaining the phenomenon of adsorption of an inhibitor molecule. Adsorption enthalpy can be calculated according to the Vant-Hoff equation:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \text{constant}\ , \qquad (1)$$

where ΔH°_{ads} and K_{ads} are the adsorption enthalpy and the adsorption equilibrium constant, respectively (table 1).

Figure 2 shows a graph of the relationship between $\ln K_{ads}$ и 1/T for inhibitors IK-1, IK-2, IK-3, IK-4 and IK-5. Straight-line graphs were obtained, and the adsorption enthalpy was obtained from the slope of the linear graph [4; 5; 6].

Adsorption enthalpy (ΔH) can be roughly considered as the standard adsorption enthalpy ΔH ° ads under experimental conditions, and the obtained values were 22.5, 20.2, 18.6, 16.1 and 18.1 KJ / mol for IK-1 inhibitors, IK-2, IK-3, IK-4 and IK-5, respectively.

Table 1 – Freundlich adsorption parameters for inhibitors IK-1, IK-2, IK-3, IK-4 and IK-5 at various temperatures

Inhibitor	Temperature, °C	$\Delta H°_{ads}$, кЖ/моль$^{-1}$	K_{ads}, г·л$^{-1}$	n	R^2
IK-1	30	–10,7	1,21	0,62	0,98
	40	–10,3	0,98	0,67	0,98
	50	–9,8	0,86	0,69	0,97
	60	–10,6	0,92	0,86	0,98
IK-2	30	–10,2	1,24	1,02	0,97
	40	–10,2	0,99	1,04	0,98
	50	–10,4	0,87	1,03	0,99
	60	–10,5	0,91	1,05	0,99
IK-3	30	–10,3	1,25	0,97	0,98
	40	–10,2	1,03	0,93	0,99
	50	–10,4	0,96	1,01	0,99
	60	–10,3	0,86	1,02	0,97
IK-4	30	–10,5	1,24	1,01	0,98
	40	–10,2	1,02	1,03	0,98
	50	–10,4	0,93	0,98	0,99
	60	–10,3	0,87	1,02	0,99
IK-5	30	–10,7	1,21	0,62	0,98
	40	–10,2	0,99	1,04	0,98
	50	–10,4	0,96	1,01	0,99
	60	–10,3	0,87	1,02	0,99

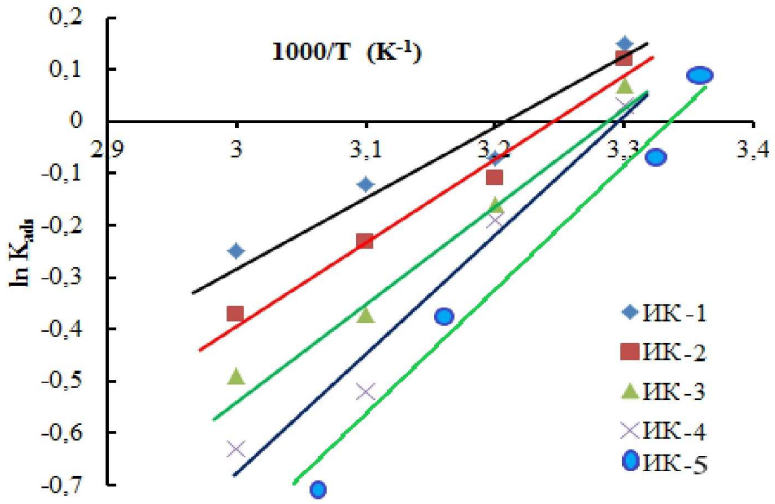


Fig. 2. The dependence of lnKads from 1 / T for inhibitors of IK-1, IK-2, IK-3, IK-4 and IK-5

IK-2 inhibits steel-20 corrosion with a maximum inhibition efficiency of 98.87 % at 30 °C and a maximum concentration of inhibitor. Inhibitor adsorption obeys the Langmuir adsorption isotherm by the formation of a monolayer on the metal surface; this result was confirmed by the use of a thermodynamic adsorption model. The heats of adsorption were low, which indicated physical adsorption on the metal surface [7–8].

The chemistry of this interaction and the structure of the reaction products were proved by ЯMR spectrometry on a Bruker Avance 400 spectrometer with an operating frequency of 400 МГц. The following signals were observed in ЯMP spectra of corrosion inhibiting compositions, IK-2: ^{1}H ЯMR 1,102 (т., 3H CH_3), 1,20 (м., 1H, CH2), 1,195 (м., 2H, CH = CH2), 2,60 (д., 2H, CH2-C), 3,55 (м., 4H, N-CH_2). 13C ЯMP 19.59 (CH_3), 44.31-44.81(CH-CH_2), 65.32 (H-CH_2), 40.51, 40.61 (N-CH2), 126.23, 133.44 (CH = CH) (Fig. 3).

This study clearly shows that the presence of the studied inhibitors protects a weak steel surface from corrosion (Fig. 4).

On the image 4 (B) separate and joint distribution of iron, carbon and oxygen on the surface can be observed steel-20.

Upon gravimetric detection, the inhibitor inhibition was studied at 30 ° C and 90 ° C for 24-2400 hours. As can be seen from the table, 0.05 % of the inhibitor significantly reduces the corrosion rate and increases the effectiveness of the inhibitor with increasing temperature [9]. Based on the results of a gravimetric study, experiments were carried out to study diagram curves in various media with a synthesized inhibitor (fig 5).

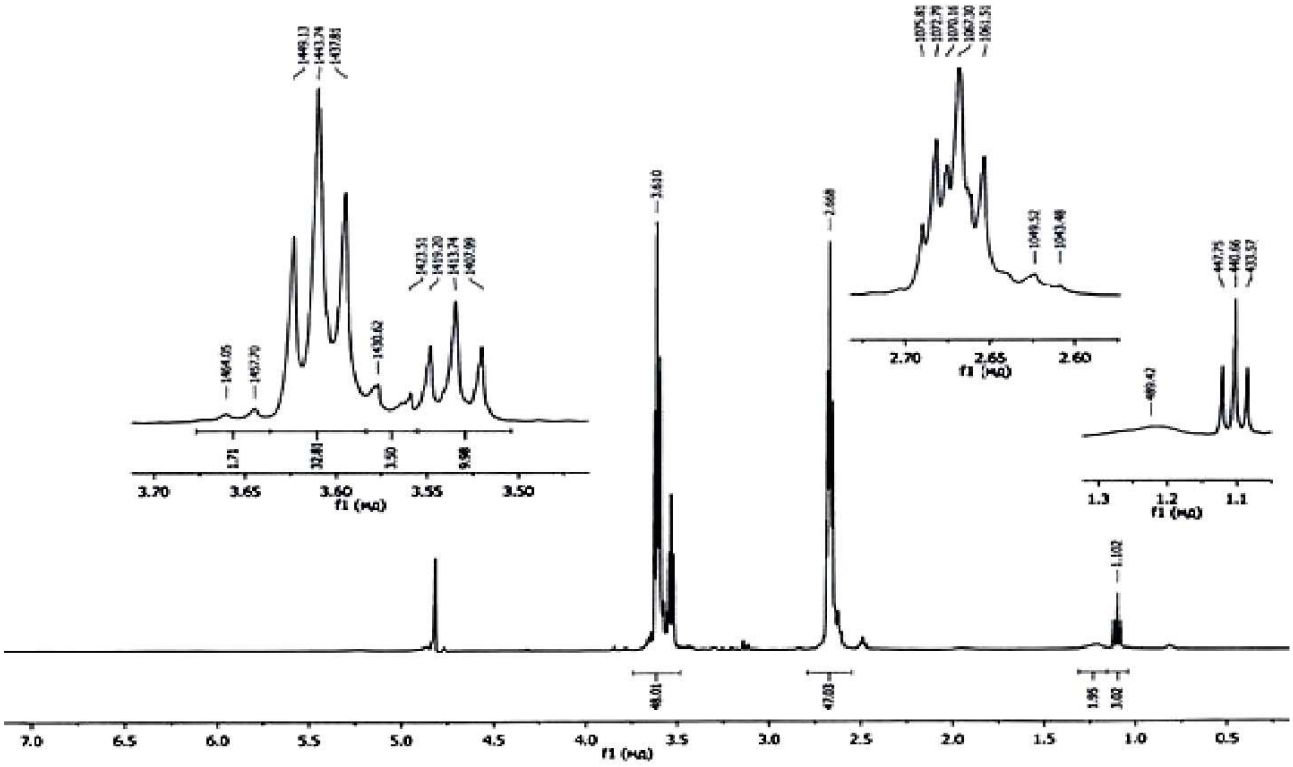


Fig. 3. ^{1}H-ЯMR – range of corrosion inhibiting compositions, IK–2

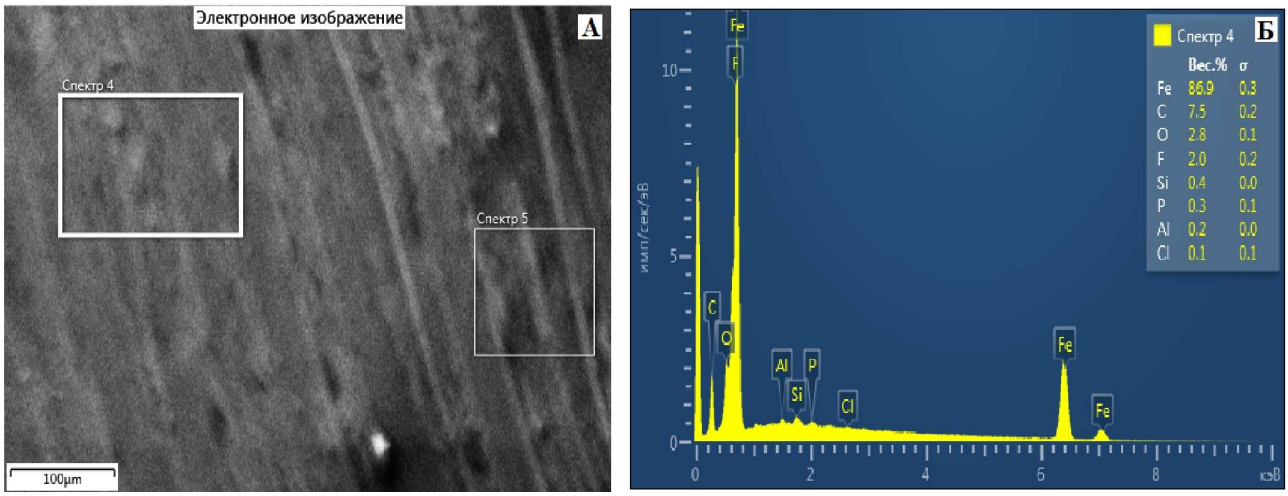


Fig. 4. Scanning Electron Microscopy (A) and elemental analysis (B) steel-20, treated with anticorrosive composites of the brand IK – 2

Table 2 – IK-2 metal inhibitors St-20 in various aggressive environments

№	Field	Sample Area S (m^2)	Exposure time (h)	Corrosion rate without inhibitor (mm/г)	Inhibitor Corrosion Rate (mm/г)	Degree of protection Z %
1	2	3	5	6	7	8
24 hour						
1	Distilled water	0,002033	24	0,2410	0,00157	99,4
2	Drinking water	0,002033	24	0,2980	0,0162	94,5
3	Process water	0,002033	24	0,4010	0,0298	92,5
4	Dis water NaCL 3 % раствор	0,002033	24	0,3410	0,0262	92,3
5	Dis water H_2SO_4 0,5 % раствор	0,002033	24	0,4980	0,0462	90,7
6	Dis water HCL 0,5 % раствор	0,002033	24	0,5010	0,0498	90,0

End of Table 2

1	2	3	5	6	7	8
240 hour						
7	Distilled water	0,002033	240	0,4582	0,0362	92,0
8	Drinking water	0,002033	240	0,5518	0,0499	90,9
9	Process water	0,002033	240	0,5698	0,0542	90,4
10	Dis water NaCL 3 % раствор	0,002033	240	0,5582	0,0562	89,9
11	Dis water H_2SO_4 0,5 % раствор	0,002033	240	0,6698	0,0698	89,5
12	Dis water HCL 0,5 % раствор	0,002033	240	0,6951	0,0698	89,9
2400 hour						
13	Distilled water	0,002033	2400	0,7511	0,0705	91,5
14	Drinking water	0,002033	2400	0,8582	0,0962	88,7
15	Process water	0,002033	2400	0,9918	0,0980	90,1
16	Dis water NaCL 3 % раствор	0,002033	2400	1,0211	0,0805	89,1
17	Dis water H_2SO_4 0,5 % раствор	0,002033	2400	1,0582	0,0962	90,9
18	Dis water HCL 0,5 % раствор	0,002033	2400	1,0991	0,0998	89,5

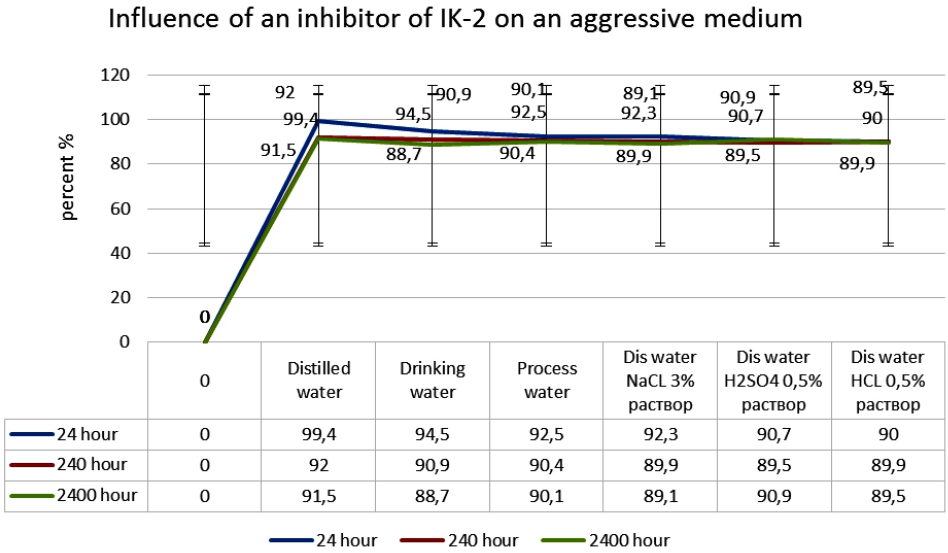


Fig. 5. Chart of St-20 metal inhibitors in various aggressive environments

The environmental safety of the use of the developed inhibitors in water supply systems and circulating circulating waters, as well as in the oil and gas chemical industries, is shown, their effectiveness is determined, which constitutes 98,25 %.

The research results show that the effectiveness of the applied oligomeric corrosion inhibitor can be observed in the presence of aromatic rings in them, the composition of thermostable and stable structures.

Conclusion. Synthesized new inhibitors of IK-2. The corrosion protection mechanisms of CT-20 steel materials have been studied using modern methods. The results showed that the inhibitors were effective at optimal concentration in aggressive environments HCl, H_2SO_4, NaCl.

It has been established that the protective properties of an inhibitor of the IK-2 brand depend on the composition, temperature and nature of the oligomer.

New effective composites of metal corrosion inhibitors in aggressive environments have been developed. A putative corrosion inhibitor based on alcanolamin and an adduct (a mixture of phosphoric acid and urea) was found. The effectiveness of synthesized new substances in gravimetric methods was studied. Corrosion rates, braking factors, and protection levels were studied.

Литература:

1. Андреев И.Н. Введение в коррозиологию : учебное пособие. – Казань : Изд-во Казанского государственного технологического ун-та, 2004. – 140 с.

2. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Под ред. акад. РАЕН, д-ра хим. наук, проф. С.А. Симановой. – СПб. : НПО Профессионал, 2006.

3. Studying the Efficiency of Corrosion Inhibitor Iktsf-1, Ir-Dea, Ir-Dar-20 / A.X. Narzullaev [et al.] // 1 Hcl International Journal of Advanced Science and Technology. – 2019. – Vol. 28. – № 15. – P. 113–122.

4. Narzullaev A.X., Djalilov A.T., Beknazarov X.S. Evaluation of inhibiting properties of IC-DALR-1 corrosion inhibitor in aqueous and saline media // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2019 (May– June). – № 5–6.

5. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение эффективности ингибитора коррозии ИКЦФ-1 В 1М HCL Universum // Химия и биология. – 2019. – № 2(56).

6. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Ингибитор коррозии «ИК-МА-16» на основе кратонового альдегида и моноэтаноламина Universum // Химия и биология. – 2019. – № 6(60).

7. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Ингибиторы коррозии АИК-1 И АИК-2 в агрессивных средах Universum // Технические науки. – 2019. – № 7(64).

8. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение состава фосфор, азот содержащего ингибитора коррозии ИК-ДУА-КА-1 и влияние его на метал Ст-20 Universum // Технические науки. – 2019. – № 11(68).

9. The inhibition of the corrosion of carbon steel by oligomeric corrosion inhibitors in different media / K.S. Beknazarov [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2015.

References:

1. Andreev I.N. Introduction to Corrosion Studies: a training manual. – Kazan: Kazan State Technological University Publishing House, 2004. – 140 p.

2. New directory of chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry / Under edition of acad. RAEN, Ph.D. in Chemistry, Prof. S.A. Simanova. – St. Petersburg, 2006.

3. Studying the Efficiency of Corrosion Inhibitor Iktsf-1, Ir-Dea, Ir-Dar-20 / A.X. Narzullaev [et al.] // 1 Hcl International Journal of Advanced Science and Technology. – 2019. – Vol. 28. – № 15. – P. 113–122.

4. Narzullaev A.X., Djalilov A.T., Beknazarov X.S. Evaluation of inhibiting properties of IC-DALR-1 corrosion inhibitor in aqueous and saline media // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2019 (May– June). – № 5–6.

5. Narzullaev A.H., Beknazarov H.S., Jalilov A.T. Investigation of the IC-DALR-1 corrosion inhibitor efficiency in 1M HCL Universum // Chemistry and biology. – 2019. – № 2(56).

6. Narzullaev A.H., Beknazarov H.S., Jalilov A.T. Corrosion inhibitor «IK-MA-16» based on the craton aldehyde and monoethanolamine Universum // Chemistry and biology. – 2019. – № 6(60).

7. Narzullaev A.H., Beknazarov H.S., Jalilov A.T. Corrosion inhibitors AIK-1 and AIK-2 in the aggressive media Universum // Technical sciences. – 2019. – № 7(64).

8. Narzullaev A.H., Beknazarov H.S., Jalilov A.T. Study of the phosphorus composition, the nitrogen containing the IR-DUA-KA-1 corrosion inhibitor and its influence on the St-20 Universum metal // Technical sciences. – 2019. – № 11(68).

9. The inhibition of the corrosion of carbon steel by oligomeric corrosion inhibitors in different media / K.S. Beknazarov [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2015.

УДК 504.062.2+620.9+547.2

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКОЛОГИЧНОСТИ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ ПОСРЕДСТВОМ УТИЛИЗАЦИИ ОСОБО ОПАСНЫХ И ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ НА ПРИМЕРЕ ПОПУТНОГО НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА

●●●●●

IMPROVEMENT OF ENERGY EFFICIENCY AND ECOLOGY OF OIL AND GAS INDUSTRY BY DISPOSAL OF EXTREMELY DANGEROUS AND TOXIC WASTE BY THE EXAMPLE OF OIL-ASSOCIATED GAS

Налетов Иван Дмитриевич
магистр технических наук,
инженер Высшей школы Атомной и тепловой энергетики,
Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
pimon-kora@mail.ru

Амосов Николай Тимофеевич
кандидат технических наук, доцент,
доцент Высшей школы Атомной и тепловой энергетики,
Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
nwp_amossov@mail.ru

Аннотация. Нефтяная промышленность в России является одной из крупнейших отраслей экономики. Глобальный рост энергопотребления, тенденции по охране окружающей среды и политика ресурсосбережения требуют повышения энергоэффективности в промышленности. Снижение нецелевых затрат и потерь с выбросами в окружающую среду, использование всех возможных источников энергии – один из вариантов решения назревающей проблемы. Утилизация попутного нефтепереработке газа в газовых турбинах – возможность генерации внушительного количества электроэнергии на базе газа, весь потенциал которого, на сегодняшний день, не реализуется. В статье приводится химический анал5из попутного нефтепереработке газа, оценка теплотворной способности и экологической безопасности его использования, в том числе – очистка, а также рассматриваются возможные варианты компоновки мини ГТЭС для работы на попутном нефтяном газе нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: нефтепереработка, утилизация, попутный газ, мини-ГТЭС, энергоэффективность, экологическая безопасность, ресурсосбережение, утилизация отходов, утилизация особо опасных и токсичных отходов.

Naletov Ivan Dmitrievich
Master of Technical Science,
Engineer of Higher school of
Nuclear and heat power energy,
Peter the Great Saint Petersburg
Polytechnic University
pimon-kora@mail.ru

Amosov Nikolay Timofeevich
Ph. D., Associate Professor of Higher
school of Nuclear and heat power energy,
Peter the Great Saint Petersburg
Polytechnic University
nwp_amossov@mail.ru

Annotation. The oil industry in Russia is one of the largest sectors of the economy. Global growth in energy consumption, environmental trends and resource conservation policies require improved energy efficiency in industry. Reducing non-target costs and losses with emissions into the environment, using all possible energy sources is one of the solutions to the emerging problem. Utilization of associated gas refining in gas turbines is the possibility of generating an impressive amount of electricity from gas, the full potential of which, to date, is not realized. The article provides a chemical analysis of associated petroleum refining of gas, an assessment of the calorific value and environmental safety of its use, including purification, and also considers possible layouts of mini gas turbine power plants for working with associated petroleum gas from oil refineries.

Keywords: oil refining, disposal, associated gas, mini GTES, energy efficiency environmental Safety, resource saving, waste disposal, disposal of extremely dangerous and toxic waste.

Введение. Развитие человечества привело к значительному увеличению потребления энергии, что требует все большего ресурсообеспечения, в особенности – нефтепродуктов и топлива [1]. Процессы нефтедобычи и нефтепереработки непосредственным образом связаны с высвобождением горючих газов, которые не являются целевым продуктом. Отчего возникает необходимость утилизации побочного продукта производства. Традиционная методика утилизации попутного газа заключается в непосредственном сжигании газа в факелах, в некоторых случаях – после предварительной очистки, если таковая необходима, что затратно и трудоемко. В условиях сложившейся политики повышения энергоэффективности производства, снижения потерь в виде неиспользованных потенциалов и ресурсов, а также в рамках борьбы за сохранение окружающей среды и повышение экологической стабильности и безопасности, реализация концепции утилизации попутных газов с выходом полезной энергии представляется перспективной и многообещающей, а учитывая

тот факт, что нефтепереработка – производство непрерывное, установка по утилизации попутного газа будет покрывать долю собственных нужд предприятия [2], поэтому электроэнергия, продуцируемая на малых ГТЭС, не уходит в электрическую сеть. Выработка энергии в рамках более эффективного использования теплоты и ресурсов – вектор развития современной промышленности.

Цель работы: сформировать концепцию утилизации попутного нефтепереработке газа, оценить перспективы и целесообразность промышленного использования мини-ГТЭС на попутном газе.

Задачи работы: рассчитать потенциальный и оценить экономический эффект от утилизации попутного газа, вычислить его низшую теплоту сгорания (по результатам химического анализа); обосновать целесообразность утилизации попутного газа в рамках малой энергетики.

На примере ряда проектов сооружения ГТЭС на попутном нефтедобыче газе можно оценить масштабы требуемых затрат, территорий под строительство, продуктивность работы станции, потенциальную продолжительность работы с учетом запасов газа в месторождениях и удельную стоимость 1 кВт производимой энергии. В случае сжигания газа, попутного нефтепереработке, запасы и потенциальный выход газа – не ограничены, что подчеркивает рентабельность проекта.

Анализ попутного газа нефтеперерабатывающего предприятия (табл. 1) дает возможность осуществить первичную оценку его свойств и перспективы использования в качестве топлива для эффективной утилизации.

Таблица 1 – Результаты анализа попутного нефтепереработке газа (усредненные за квартал в период с 01.01.2018 по 30.03.2018 г.)

Определяемый компонент	Единицы измерения	Результат анализа
Водород (H_2)	молярная доля, %	33,1
Метан (CH_4)	молярная доля, %	54,3
Этан (C_2H_6)	молярная доля, %	5,2
Этилен (C_2H_4)	молярная доля, %	0,00995
Пропан (C_3H_8)	молярная доля, %	4,02
Пропилен (C_3H_6)	молярная доля, %	0,00497
Изо-бутан (i-C_4H_{10})	молярная доля, %	2,12
Н-бутан (n-C_4H_{10})	молярная доля, %	0,826
Бутилен (C_4H_8)	молярная доля, %	0,0149
Изо-пентан (i-C_5H_{12})	молярная доля, %	0,205
Н-пентан (n-C_5H_{12})	молярная доля, %	0,0828
Пентен (C_5H_{10})	молярная доля, %	0,00482
∑ гексанов (C_6H_{14}), гептанов (C_7H_{16}), октанов (C_8H_{18}) и нонанов (C_9H_{20})	молярная доля, %	0,0877
Сероводород (H_2S)	молярная доля, %	0,0231
Плотность абс. при 20 °С и 101325 кПа	кг/м^3	0,613
Теплота сгорания низшая	ккал/м^3	7632

Расчет низшей теплоты сгорания рассматриваемого газа проведем по формуле 1 [4], таким образом: $Q_н$ = 7594 ккал/м^3 (природный газ – 8000 ккал/м^3), что удовлетворяет минимальным требованиям по ГОСТ 5542-87 [3]. Опираясь на высокую точность анализа, подчеркнем, что расчет низшей теплоты сгорания позволяет получить данные с неопределенностью в 0,5 % и может рассматриваться в качестве критерия при оценке качества газа.

$$Q_н = \sum_{i=1}^{n} Q_{нi} C_i \,, \qquad (1)$$

где $Q_{нi}$ – низшая теплота сгорания i-го компонента газа, C_i – доля i-го компонента в газе (табл. 2).

Таблица 2 – Низшая теплота сгорания компонентов природного газа при 20 ºС и 101,325 кПа [4]

$Q_{нi}$	Компонент										
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	H_2S	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}
ккал/м^3	2400	7980	14300	20670	27235	34400	5200	38540	44630	50690	57030

Максимальная разовая ПДК сероводорода в смеси с алициклическими предельными углеводородами, согласно ГОСТ 22387.2-2014 [5], не должна превышать 3 мг/м^3, тогда как для анализируемого газа (смеси газов) составляет 328 мг/м^3, это обуславливает необходимость серьезных мероприятий по очистке и подготовке к утилизации, что также способствует снижению коррозионной активности газа при транспортировке, переработке и использовании [6]. По мнению автора, самым перспективным способом очистки является физическая адсорбция, которая позволяет проводить глубокую очистку газа от сероорганических соединений и легко реализуется на практике. Альтернативным способом снижения концентрации сероводорода является подмешивание к попутному газу топливного газа, что затратно, если не реализовывать какую-либо утилизацию теплоты.

Помимо прочего, сжигание попутного газа в факелах влечет за собой наложение материальных санкций на предприятия, среди которых порядка 80 % составляют нефтеперерабатывающие и нефтедобывающие [7]. Также взимается плата в виде штрафа за превышение ПДК ряда веществ в окружающей среде и эмиссии вредных и ядовитых составляющих (сероводород, меркаптаны и др.).

В этой связи, установка и эксплуатация газовых турбин, спроектированных на работу на попутном нефтяном газе (в том числе – разбавленном топливным газом), в составе мини-ГТЭС – возможность утилизации попутных газов с непосредственной выработкой электроэнергии. Использование более привычных для отечественной энергетики паровых котлов для сжигания и преобразования энергии не рассматривается, поскольку сооружение и обслуживание всей необходимой инфраструктуры (химводоподготовка, система оборотного водоснабжения, воздушное хозяйство) и самого котла – колоссальные капитальные затраты и огромные площади.

Под мини-ГТЭС следует понимать газотурбинные электростанции малой мощности (от 100 кВт и до 25 МВт единичной мощности агрегатов). Мини-ГТЭС могут быть с машзальной (машинный зал) или блочной компоновкой, а также мобильными (контейнерными). Мини-ГТЭС обладают высокими КПД и маневренностью, небольшими габаритами и могут работать как на природном газе, так и на дизеле, керосине и попутном нефтяном газе.

Один нефтеперерабатывающий завод средней мощности вполне может обеспечить мини-ГТЭС мощностью порядка 20 МВт топливом, тогда как это покроет пятую часть собственных нужд предприятия по электроэнергии.

Заключительные положения. Химический анализ попутного нефтепереработке газа и расчеты на его основе показали количественно его энергетическую ценность, а комплексный подход к подготовке и утилизации газа в рамках развития малой энергетики в форме мини-ГТЭС на базе нефтеперерабатывающих предприятий позволит генерировать электроэнергию на нужды предприятия, сокращая тем самым расходы на собственные нужды, исключая необходимость оплаты штрафов за нецелевое использование и ненадлежащее обращение с побочными продуктами нефтепереработки и минимизируя эмиссию патогенов и ядовитых веществ в окружающую среду, что повышает экологическую безопасность в районе деятельности предприятия и снижает уровень загрязнения атмосферы, таким образом, утилизация и переработка особо опасных и токсичных отходов, таких как попутный нефтепереработке газ, возможно с реализацией методики получения полезного выхода в виде тепловой и электрической энергии, что в корне меняет модель подхода к обращению с особо опасными и токсичными отходами [8-11].

Литература:

1. Налетов И.Д., Амосов Н.Т. Влияние процесса утилизации твердых бытовых отходов на окружающую среду // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием. Институт энергетики и транспортных систем. Ч. 1. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – 248 с.

2. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года – распоряжение Правительства Российской Федерации от 1 февраля 2017 г.

3. ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия (с Поправкой)» от 01.01.1988 г. (Поправка от июля 2001 г.).

4. ГОСТ 22667-82 «Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе (с Изменением № 1» от 01.07.1983 г. (Изменение утверждено в августе 1992 г.).

5. ГОСТ 22387.2-2014 «Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы» от 01.07.2015 г.

6. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода : учебно-методическое пособие. – Казань : Казан. ун-т, 2015. – 70 с.

7. Утилизация попутного нефтяного газа на месторождениях Томской области / Г.Ю. Боярко [и др.] // Вестник ТГПУ (TSPU Bulletin). – 2011. – № 121 (114).

8. Налетов И.Д. Утилизация и переработка отходов в рамках повышения энергоэффективности нефтегазодобывающей промышленности // Булатовские чтения. – 2018.

9. Козырева Д.А., Налетов И.Д. Экономическая выгода перевода городского пассажирского автотранспорта на газомоторное топливо // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием, 19–24 ноября 2018 г. Институт промышленного менеджмента, экономики и торговли. Ч. 1. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2018. – 573 с.

10. Экономическая целесообразность реализации промышленного кластера обращения с отходами / И.Д. Налетов [и др.] // В сборнике: Современные технологии и экономика энергетики : материалы Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 14–16.

11. Внедрение промышленного кластера в систему обращения с отходами / И.Д. Налетов [и др.] // В сборнике: Современные технологии и экономика энергетики : материалы Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 116–119.

References:

1. Naletov I.D., Amosov N.T. The influence of the process of utilization of municipal solid waste on the environment // Science Week SPbPU: proceedings of a scientific conference with international participation. Institute of Energy and Transport Systems. Part 1. – St. Petersburg : Publishing House Polytechnic. University, 2017. – 248 p.

2. The energy strategy of Russia for the period until 2035 – an order of the Government of the Russian Federation of February 1, 2017.

3. GOST 5542-87 «Combustible natural gases for industrial and domestic purposes. Technical Specifications (as Amended)» dated 01.01.1988 (Amendment dated July 2001).

4. GOST 22667-82 «Combustible natural gases. Calculation method for determining the calorific value, relative density and Wobbe number with Amendment № 1 of 07/01/1983» (The change was approved in August 1992).

5. GOST 22387.2-2014 «Combustible natural gases. Methods for the determination of hydrogen sulfide and mercaptan sulfur» from 01.07.2015.

6. Mazgarov A.M., Kornetova O.M. Technologies for cleaning associated petroleum gas from hydrogen sulfide // Educational-methodical manual. – Kazan : Kazan. un-t, 2015. – 70 p.

7. Utilization of associated petroleum gas in the fields of the Tomsk Region / G.Yu. Boyarko [et al.] // Vestnik TSPU (TSPU Bulletin). – 2011. – № 121 (114).

8. Naletov I.D. Utilization and recycling in the framework of improving the energy efficiency of the oil and gas industry // Bulatov Readings. – 2018.

9. Kozyreva D.A., Naletov I.D. The economic benefits of converting urban passenger vehicles to NGV fuel // SPbPU Science Week: Materials of a scientific conference with international participation, November 19–24, 2018 Institute of Industrial Management, Economics and Trade. Part 1. – SPb. : POLYTEH-PRESS, 2018. – 573 p.

10. Economic feasibility of implementing an industrial cluster of waste management / I.D. Naletov [et al.] // In collection: Modern technologies and economics of energy materials of the International scientific-practical conference. – 2019. – P. 14–16.

11. The introduction of an industrial cluster in the waste management system / I.D. Naletov [et al.] // In the collection: Modern technologies and economics of energy materials of the International scientific-practical conference. – 2019. – P. 116–119.

УДК 502.21:665.71

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ОТКАЧКИ ВЫСОКОВЯЗКИХ ОСТАТКОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ВАКУУМНОЙ УСТАНОВКОЙ

●●●●●

CALCULATION OF PARAMETERS FOR PUMPING HIGH-VISCOSITY RESIDUES OF PETROLEUM PRODUCTS WITH THE VACUUM UNIT

Наумов Владимир Аркадьевич
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой водных ресурсов и водопользования,
Калининградский государственный технический университет

Землянов Антон Алексеевич
студент строительного факультета,
Калининградский государственный технический университет
van-old@mail.ru

Аннотация. Сформирована математическая модель процесса откачки высоковязких остатков нефтепродуктов вакуумной установкой. В статье показано, что режим течения в рукаве является ламинарным. Максимальный объем жидкости, перекачанной за один цикл, и конечное значение давления в цистерне не зависят от вязкости. Они определяются величинами начального вакуума в цистерне, объема цистерны и перепада уровней. Увеличение вязкости жидкости приводит к уменьшению расхода и возрастанию времени заполнения цистерны.

Ключевые слова: остатки нефтепродуктов, высокая вязкость, вакуумная установка, откачка, математическая модель, расчет.

Naumov Vladimir Arkadievich
Doctor of Technical Science, Professor,
Chairman of The Water Resources Subdepartment,
Kaliningrad State Technical University

Zemlyanov Anton Alekseevich
student of the Construction Faculty,
Kaliningrad State Technical University
van-old@mail.ru

Annotation. The mathematical model of the process of pumping out high-viscosity residues of petroleum products by the vacuum unit was formed. The article shows that the flow mode in the sleeve is laminar. The maximum volume of liquid pumped in one cycle and the final pressure in the tank do not depend on the viscosity. They are determined by the values of the initial vacuum in the tank, the volume of the tank, and the level difference. Increasing the viscosity of the liquid reduces the flow rate and increases the filling time of the tank.

Keywords: residues of petroleum products, high viscosity, vacuum unin, pumping, mathematical model, calculation.

Проблема сбора и утилизации отходов нефтепродуктов (ОНП) является актуальной для науки и практики (см. [1, 2] и библ. в них). К таким отходам, в первую очередь, относятся нефтепродукты, утратившие потребительские свойства при их хранении или использовании. Кроме того, ОНП образуются также при зачистке средств транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов, очистке загрязненных сточных вод. Объемы ОНП в России за 2015 год, по статистическим данным, составили 530,6 тысяч тонн [2, с. 7].

Слабо исследованной остается проблема сбора остатков высоковязких нефтепродуктов (ОВН). Для ее решения ряд предприятий (например, компания Геоцентроспас [3]) предлагают использовать установки вакуумной откачки (УВО). Теория работы УВО в настоящее время не разработана. В данной статье предложен метод расчета параметров процесса откачки ОВН с помощью УВО.

На рисунках 1–2 представлены общий вид УВО-1 и гидравлическая схема процесса откачки ОВН. УВО-1 установлена на автомобильном шасси, что позволяет транспортировать ОВН непосредственно к точке слива (утилизации). Емкость цистерны V_0 = 3,25 м^3.

Работу УВО-1 можно разбить на этапы. На первом этапе откачивается воздух из цистерны 2 с помощью вакуумного насоса PNR-122D, производства итальянской компании Jurop. При этом вентиль 4 закрыт. Динамика процесса откачки зависит от нагрузочных характеристик вакуумного насоса и коэффициента утечки воздуха. Моделирование этого этапа рассмотрено в [4, 5]. Полагаем, что коэффициент утечки мал, а в цистерне в конце первого этапа устанавливается давление, наименьшее для данного вакуумного насоса p_0 = 20 кПа [6].

Далее рассматриваем процесс с разделением этапов: в начале второго этапа насос 5 выключается, вентиль 6 закрывается, открывается вентиль 4. ОВН за счет разности давлений поступает из резервуара 1 по рукаву 3 в цистерну 4. Третий этап – транспортировка и слив ОВН.

Сформулируем математическую модель процесса откачки ОВН (второй этап работы УВО). Она включает дифференциальное уравнение притока жидкости в цистерну и начальное условие к нему:

$$\frac{dV}{dt} = S_0 \cdot W(t), \quad V(0) = 0, \tag{1}$$

где $V(t)$ – объем ОВП, перекачанный в цистерну за время t, S_0 – площадь поперечного сечения рукава, W – скорость жидкости в рукаве (средняя по сечению трубы).

Рисунок 1 – Установка вакуумной откачки УВО-1 [3]

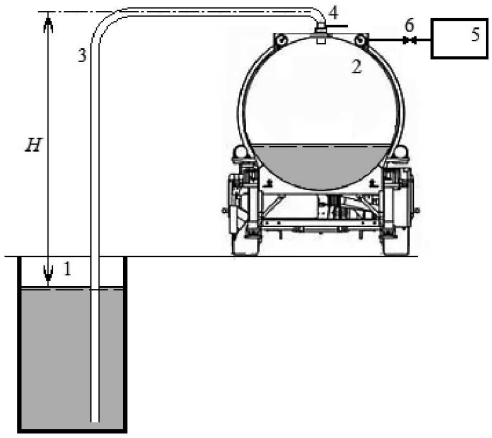


Рисунок 2 – Схема откачки ОВН:
1 – резервуар с ОВН; 2 – цистерна; 3 – рукав; 4 – люк и вентиль; 5 – вакуумный насос; 6 – вентиль

Уравнение Бернулли в квазистационарном приближении:

$$0{,}5 \cdot \rho \cdot (\alpha + \zeta) \cdot W^2 = p_A - p(t) - \rho g H(t)\,; \tag{2}$$

$$p(t) = \frac{p_0 \cdot V_0}{V(t) - V_0}\,,\ H(t) = H_0 + \frac{V(t)}{S_1}\,,\ \ \zeta = \Sigma\zeta_M + \lambda\frac{L}{d}\ . \tag{3}$$

где H(t), p(t) – перепад уровней и давление в цистерне в момент времени t, соответственно, p_A – атмосферное давление, g – ускорение свободного падения, α – коэффициент неравномерности профиля скорости в трубе, L, d – длина и внутренний диаметр рукава, соответственно, S_1 – площадь поперечного сечения резервуара с ОВП, H_0 – начальный перепад уровней, ζ – обобщенный коэффициент гидравлических потерь, ζ_M – коэффициент местных гидравлических потерь, λ – коэффициент гидравлических потерь по длине трубы.

Первая из формул (3) записана в предположении изотермического характера сжатия газа во время закачки ОВП. Из уравнения (2) невозможно выразить скорость W в явном виде, так как от величины скорости зависит λ. Для расчета λ были использованы предложения [7, 8]. При этом необходимо знать вязкость нефтепродуктов.

В диссертации [9] приведены значения коэффициента динамической вязкости μ, полученные экспериментально для битуминозной Ашальчинской нефти, в которую в качестве растворителя добавляли Девонскую нефть. Коэффициент кинематической вязкости смеси вычисляется по формуле:

$$\nu = \eta / \rho\,,\ \ \rho = k \cdot \rho_D(T) + (1-k) \cdot \rho_A(T)\,, \tag{4}$$

где k – массовая доля Девонской нефти (растворителя); ρ – плотность смеси; $\rho_A(T)$, $\rho_D(T)$ – зависящие от температуры T плотности Ашальчинской и Девонской нефти, соответственно.

В таблице 1 представлены результаты расчета коэффициента кинематической вязкости смеси по формуле (4) при различных долях растворителя и температурах. Полученные значения далее использованы для расчета чисел Рейнольдса и λ.

Задача Коши (1)–(3) была решена численным методом при следующих значениях размерных параметров: d = 100 мм; T = 20 °C; p_0 = 20 кПа; H_0 = 3,2 м; L = 10 м; S_1 = 2 м^2; V_0 = 3,25 м^3. На рисунках 3–6 представлены результаты расчета при различных значениях массовой доли Девонской нефти в смеси.

Таблица 1 – Плотность и коэффициент киематической вязкости смеси Ашальчинской и Девонской нефти

k	Температура смеси, Т °С					
	10		20		30	
	ρ, кг/м^3	ν, мм^2/с	ρ, кг/м^3	ν, мм^2/с	ρ, кг/м^3	ν, мм^2/с
0,05	966	25660	960	3843	954	1132
0,1	963	20570	956	2676	950	780,8
0,15	959	6454	953	1816	946	561,0
0,2	955	2857	949	1096	943	384,0

Видно, что не изменяются максимальная величина объема ОВП, перекачанного за один цикл, V_1 (рис. 3) и конечное значение давления в цистерне p_1 (рис. 4). Их можно найти из системы уравнений:

$$p_A - p_1 = \rho g\left(H_0 + \frac{V_1}{S_1}\right);\ p_1 = \frac{p_0 \cdot V_0}{V_1 - V_0}. \qquad (5)$$

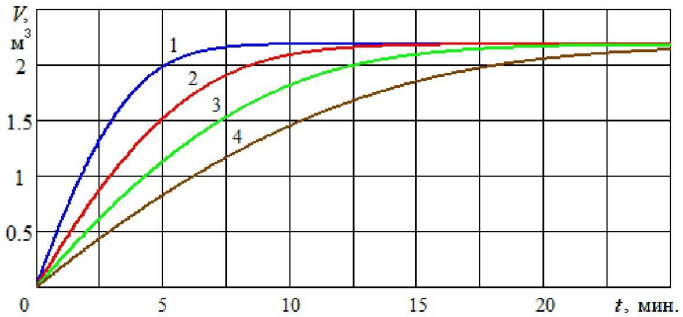


Рисунок 3 – Объем перекачиваемой вязкой жидкости при 20 °С, p_0 = 20 кПа:
1 – ν = 1096 мм^2/с; 2 – ν = 1816 мм^2/с; 3 – ν = 2676 мм^2/с; 4 – ν = 3843 мм^2/с

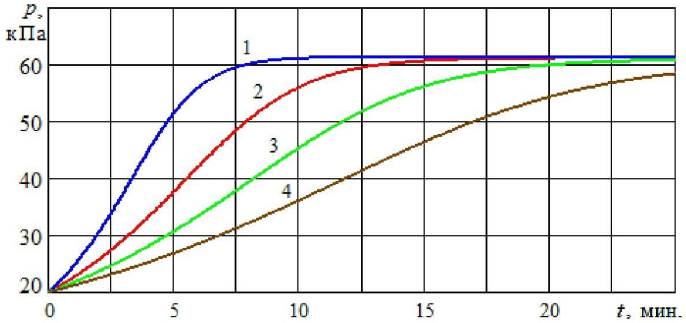


Рисунок 4 –Изменение давления в цистерне в процессе перекачивания.
Условия и обозначения, как на рисунке 3

В рассматриваемом случае из (5) следует V_1 = 2,19 м^3; p_1 = 61,3 кПа.

При увеличении вязкости смеси возрастает гидравлическое сопротивление трубопровода. Из-за этого уменьшается расход и скорость движения ОВП по рукаву (рис. 5). В результате растет время заполнения цистерны с 8 примерно до 25 минут. По рисунку 6 во всех рассмотренных случаях режим течения жидкости в рукаве был ламинарным.

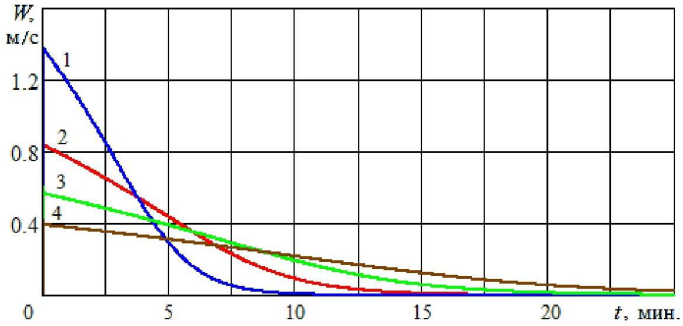


Рисунок 5 – Изменение скорости в трубопроводе в процессе перекачивания.
Условия и обозначения, как на рисунке 3

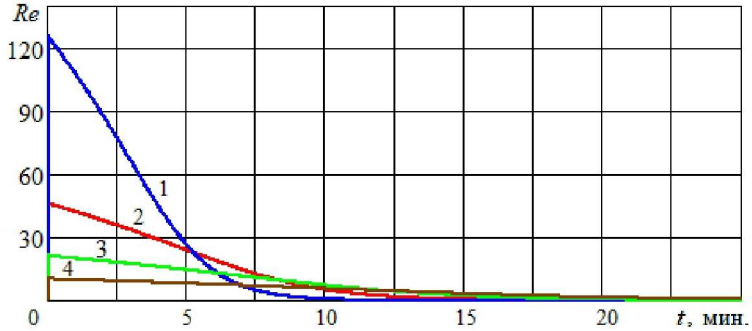


Рисунок 6 – Изменение чисел Рейнольдса в трубопроводе в процессе перекачивания. Условия и обозначения, как на рисунке 3

Таким образом, при откачке высоковязких остатков нефтепродуктов вакуумной установкой в рукаве устанавливается ламинарный режим течения. Максимальный объем жидкости, перекачанной за один цикл, и конечное значение давления в цистерне не зависят от вязкости. Они определяются величинами начального вакуума в цистерне, объема цистерны и перепада уровней. Увеличение вязкости жидкости приводит к уменьшению расхода и возрастанию времени заполнения цистерны.

Литература:

1. Соколов Л.И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов : монография. – М. : Инфра-Инженерия, 2017. – 161 с.
2. Утилизации и обезвреживанию отходов. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М. : Бюро НДТ, 2016. – 208 с.
3. Геоцентроспас. Откачка остатков вязких нефтепродуктов вакуумной машиной [Электронный ресурс]. – URL : http://www.geocentrspas.ru/ru/uslugi/tank (дата обращения 08.03.2020).
4. Великанов Н.Л., Наумов В.А. Моделирование характеристик водокольцевых вакуумных насосов // Известия вузов. Машиностроение. – 2019. – № 10. – С. 70–77.
5. Великанов Н.Л., Наумов В.А. Динамические характеристики вакуумных насосов и компрессоров рыбонасосных установок // Рыбное хозяйство. – 2019. – № 1. – С. 79–83.
6. Руководство по работе и техническому обслуживанию вакуумного насоса PNR/PNE [Электронный ресурс]. – URL : http://www.cometa-rvd.ru/juropdoc (дата обращения 08.03.2020).
7. Булатов А.И. Системный анализ исследований течения вязко-пластичных жидкостей – глинистых и цементных растворов. Ч. 1 // Бурение и нефть. – 2016. – № 3. – С. 18–23.
8. Хайруллин А.А. Нелинейные модели при решении прикладных задач добычи нефти : монография. – Тюмень : Изд-во ТИУ, 2016. – 157 с.
9. Рахимова Ш.Г. Исследование применения теплового воздействия совместно с углеводородными растворителями для разработки залежей тяжелых нефтей: дис. … канд. техн. наук. – Специальность 25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – Бугульма : Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти, 2009. – 121 с.

References:

1. Sokolov L.I. Processing and utilization of oil-containing waste : monograph. – M. : Infra-Engineering, 2017. – 161 p.
2. Recycling and disposal of waste. Information and technical guide to the best available technologies. – M. : Bureau of NDT, 2016. – 208 p.
3. Geocentrists. Pumping out the remains of viscous petroleum products by the vacuum machine [Electronic resource]. – URL : http://www.geocentrspas.ru/ru/uslugi/tank (accessed 08.03.2020).
4. Velikanov N.L., Naumov V.A. Modeling of the characteristics of liquid ring vacuum pumps // Proceedings of the universities. Engineering. – 2019. – № 10. – P. 70–77.
5. Velikanov N. L., Naumov V. A. Dynamic characteristics of vacuum pumps and compressors of fish-pumping plants // Fish farm. – 2019. – № 1. – P. 79–83.
6. Manual for operation and maintenance of the PNR/PNE vacuum pump [Electronic resource]. – URL : http://www.cometa-rvd.ru/juropdoc (accessed 08.03.2020).
7. Bulatov A.I. System analysis of studies of the flow of visco-plastic liquids-clay and cement solutions. Part 1 // Drilling and oil. – 2016. – № 3. – P. 18–23.
8. Khairullin A.A. Non-linear models when solving applied tasks of oil production : monograph. – Tyumen : Publishing house of TIU, 2016. – 157 p.
9. Rakhimova Sh.G. Study of application of thermal effect in conjunction with the hydrocarbon solvents for development of deposits of heavy oils : dis.... cand. technical. sciences. Specialty 25.00.17 – Development and operation of oil and gas fields. – Bugulma : Tatar oil research and design Institute, 2009. – 121 p.

УДК 665.6

УГЛУБЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ НА НПЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗИФИКАЦИИ

●●●●●

IN-DEPTH PROCESSING OF OIL RESIDUES AT REFINERIES USING GASIFICATION TECHNOLOGY

Нисковская Марина Юрьевна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
nismar@mail.ru

Ясьян Юрий Павлович
доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
yasiyan@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрено современное состояние и ключевые проблемы отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в области переработки тяжелых нефтяных остатков. Исследован процесс совместной газификации нефтяных остатков и биомассы. Показана принципиальная возможность термохимической переработки механоактивированных сырьевых смесей (тяжелые нефтяные остатки + вода + растительные отходы) с получением синтез-газа с высоким соотношением H_2 : CO (1,9–2,3).

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, НПЗ, биомасса, переработка, газификация, синтез-газ.

Niskovskaya Marina Yurievna
Candidate of technical sciences,
Associate Professor of oil
and gas technology department,
Kuban State Technological University
nismar@mail.ru

Yasyan Yuri Pavlovich
Doctor of technical sciences, Professor,
Head of oil and gas technology department,
Kuban State Technological University
yasiyan@yandex.ru

Annotation. The current state and key problems of the domestic oil refining industry in the field of heavy oil residue processing are considered. The process of joint gasification of oil residues and biomass is investigated. The principal possibility of thermochemical processing of mechanically activated raw mixes (heavy oil residues + water + vegetable waste) to produce syngas with a high H_2: CO ratio (1.9–2.3) is shown.

Keywords: heavy oil residues, refinery, biomass, refining, gasification, syngas.

Экономический кризис начала 2020 года очередной раз (наряду с кризисами 2008–2009 гг. и 2014–2015 гг.) очень остро обозначил современное состояние отечественной нефтяной отрасли и ее роль в российской экономике: преобладающая в доходе федерального бюджета экспортная составляющая углеводородного сырья, не подвергшегося переработке, закономерно ставит под угрозу экономическую безопасность страны. Стратегической задачей России является создание инновационного типа экономики, который, прежде всего, предусматривает модернизацию всего нефтяного комплекса – от нефтедобывающей отрасли до нефтепереработки.

В современной химической переработке природных энергоносителей наблюдается тенденция к использованию углубленных и высокоэффективных технологий, позволяющих задействовать различные виды трудно перерабатываемого углеводородного сырья, например, тяжелые нефтяные остатки (ТНО). Тяжелая, высокомолекулярная часть, составляющая 20–55 % от поступающей в переработку сырой нефти, является основным потенциалом для увеличения глубины ее переработки. Квалифицированная переработка ТНО является одной из приоритетных задач нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации.

Значительная часть отечественных НПЗ осуществляют переработку по схемам с глубиной переработки нефти до 70–72 % с производством крупнотоннажного тяжелого остаточного нефтепродукта – мазута, используемого в качестве котельного, судового и бункерного топлива. Однако это направление переработки стремительно теряет свою актуальность в связи с продолжающейся тенденцией перехода на альтернативный вид топлива – природный газ. На снижении спроса на товарные мазуты нынешнего качества также сказывается ужесточение международных экологических требований по содержанию серы в них.

К традиционным процессам, углубляющим переработку нефти, относятся термодеструктивные (термокрекинг, висбрекинг, замедленное коксование, флюидкокинг) и каталитические (гидрокрекинг, каталитический крекинг). На данный момент мощность таких установок на отечественных НПЗ недостаточна для переработки всего объема образующихся нефтяных остатков, а в отдельных случаях, например, производство нефтяных битумов или низкосортного нефтяного кокса, лимитируется потребностью в производимых продуктах. На НПЗ России также полностью отсутствуют комплексы глу-

бокой переработки гудронов в светлые нефтепродукты, позволяющие достигнуть глубины переработки нефти более 90 %. Это возможно благодаря промышленному внедрению дорогостоящих процессов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

В настоящее время в связи с преобладанием тяжелых нефтей в мировой практике нефтедобычи, неизбежно возрастает объем образующихся от их переработки и тяжелых нефтяных остатков. Россия занимает третье место в мире по запасам тяжелых нефтей, а их доля в общем количестве поступающего на отечественные НПЗ нефтяного сырья составляет около 30 %. При средней глубине переработки нефти в России 81 % ежегодно образуется до 90 млн тонн прямогонных нефтяных остатков, большая часть которых продается за рубеж как котельное топливо и затем перерабатывается там с получением моторных топлив.

Анализ технологий [1] показывает, что подходы к переработке тяжелых нефтей схожи с переработкой ТНО от традиционных нефтей. Для интенсификации процессов переработки предложены различные технологии с использованием химических и физических методов активации тяжелого нефтяного сырья, а также комбинирование термических и каталитических деструктивных процессов [2–4]. Новые технологии переработки имеют различный уровень разработки – от лабораторного до опытно-промышленного. Качественная модернизация российской нефтеперерабатывающей отрасли должна идти как по пути наращивания имеющихся мощностей вторичных процессов, так и за счет внедрения инновационных технологий, позволяющих обеспечить углубленную квалифицированную переработку ТНО с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, в том числе сырья для нефтехимии.

Одним из перспективных направлений эффективной переработки ТНО в высоколиквидные продукты является процесс газификации [5]. Примером процесса переработки ТНО с использованием стадии газификации является технология Flexicoking. При этом тяжелый вакуум-остаток крекируется в дистиллятные продукты и кокс, который далее газифицируют в отдельном аппарате с получением низкокалорийного газа. Поэтому, как правило, этот процесс может быть экономически оправдан лишь в тех случаях, когда есть потребители низкокалорийного газа. Фирмой Exxon построены 5 установок непрерывного коксования в псевдоожиженном слое кокса (флексикокинга) общей производительностью 160 тыс. бар/сут. Установка позволяет превращать 99 % гудрона в газообразные и жидкие нефтепродукты. На российских НПЗ установок непрерывного коксования (флюидкокинг, флексикокинг) пока нет.

На мировом уровне типичными представителями газификационных технологий являются SGP (Shell Gasification Process), GE (Texaco Gasification Process) [6]. Наибольший интерес представляют последние разработки компании Shell – мирового лидера направления переработки ТНО. Интегрированный с другими технологиями процесс газификации SGP может преобразовывать широкий спектр малоценных остатков нефтеперерабатывающего завода и асфальтенов в синтез-газ – ценное сырье для нефтехимии, для производства водорода, для генерации энергии. Компанией Shell построено более 170 реакторов для газификации нефтяных остатков, в настоящее время работают 96.

Газификация нефтяных остатков весьма энергоэффективна, поэтому НПЗ с блоками газификации могут увеличивать глубину переработки нефти до 97–99 %, генерировать водород без использования природного газа, уменьшить отходы, увеличить выпуск продукции [7].

В области газификационных технологий практический интерес также представляют разработки по совместной переработке (Co-processing) нефтяных остатков и альтернативных видов природного сырья – угля, горючих сланцев, биомассы [8–10]. Одним из крупнотоннажных видов биомассы являются растительные сельскохозяйственные отходы, требующие рационального использования. Переработка смесей ТНО и отходов агропромышленного комплекса представляется перспективным направлением глобальной трансформации сырьевой энергетической базы и создания пула возобновляемых, по существу неисчерпаемых, источников топлива и энергии [7].

На кафедре технологии нефти и газа КубГТУ совместно с ООО «ИГИ-НТЦ» были проведены исследования по совместной газификации тяжелых нефтяных остатков и растительного сырья (стержни початков кукурузы, лузга семян подсолнечника) [11, 12]. Исходное сырье подвергалось предварительной механоактивации с использованием процессов измельчения, эмульгирования и диспергирования. Газификацию проводили в периодическом режиме при следующих параметрах – температура 800-1200°C, коэффициент избытка воздуха 0,3–0,5. Основными показателями процесса были выбраны выход и состав получаемого газа, в частности, соотношение H_2 : CO. В таблице 1 представлены результаты отдельных экспериментов по газификации биомассы, нефтяного сырья и их смесей с добавлением воды.

Видно, что при газификации отдельно растительного и нефтяного сырья получается преимущественно газ с низким соотношением H2 : CO (до 1,0). При смешении углеродсодержащего растительного сырья и углеводородсодержащего нефтяного сырья наблюдается некий эффект синергизма при их совместной газификации, что проявляется в увеличении соотношения H2 : CO в получаемом газе до 1,9–2,3.

Из результатов исследований также видно, что добавление воды к реакционной массе несколько понижает выход синтез-газа и соотношение H2 : CO. Однако во всех случаях это соотношение остается достаточно высоким, что определяет возможность использовать такой газ для производства водорода или в качестве сырья для синтеза органических соединений, например, метанола, так как известно [13], что для каталитической конверсии синтез-газа соотношение H2 : CO в нем должно быть не менее 1,5–2,0.

Таблица 1 – Состав газообразных продуктов газификации

Сырье	Состав газа, % об.					Соотношение H_2 : CO
	H_2	CO	CO_2	N_2	CH_4	
Биомасса	20,2	18,5	10,1	49,7	1,5	0,91
Мазут	16,2	10,5	16,2	55,6	0,5	0,65
80 % мазута и 20 % воды	19,2	14,6	14,3	51,0	0,5	0,76
10 % мазута и 90 % биомассы	23,4	10,3	8,6	56,2	1,5	2,3
15 % мазута, 5 % воды и 80 % биомассы	18,9	8,9	7,9	63,4	0,9	2,1
20 % мазута, 10 % воды и 70 % биомассы	17,9	9,3	10,6	61,2	1,0	1,9

Существенным положительным результатом газификации растительно-нефтяных смесей с добавлением воды является снижение выхода сажи. Это объясняется тем, что мелкодиспергированные частицы воды в составе реакционных смесей в условиях процесса становятся активными участниками процесса окисления, обеспечивая «эффект микровзрыва», установленный для сжигания водомазутных топлив [9].

Положительные результаты, полученные при введении воды в сырьевые смеси, позволяют предположить возможность переработки обводненных тяжелых битуминозных нефтяных остатков, которые часто являются отходами нефтеперерабатывающих предприятий.

На рисунке 1 представлена функциональная схема совместной подготовки и переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и растительного сырья (РС).

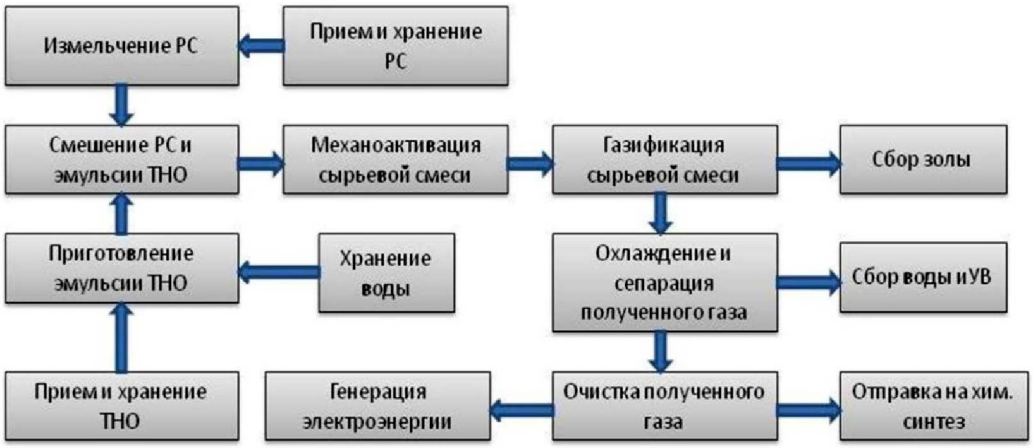


Рисунок 1 – Функциональная схема установки совместной подготовки и переработки ТНО и РС

Полученный при газификации генераторный газ может быть использован для выработки электроэнергии. Дополнительное введение в состав установки блока обогащения дутья кислородом удорожает технологию и должно обосновываться выбором нефтехимического процесса, для которого будет использоваться полученный синтез-газ.

Образующиеся в процессе газификации побочные продукты – зола и сажа могут иметь непосредственное практическое применение. Поскольку по природе происхождения зольный остаток является растительным, то его можно использовать в качестве компонента для производства щелочных удобрений, снижающих кислотность почвы. Сажа может быть использована в качестве востребованной добавки при производстве бетонных и резинотехнических изделий.

Очевидно, что предлагаемая технология будет наиболее востребована в регионах, где имеется соответствующая ресурсная база. Таким регионом является Краснодарский край. Здесь имеются большие объемы потенциального сырья от нефтеперерабатывающего и агропромышленного комплексов в виде ежегодно образующихся крупнотоннажных тяжелых нефтяных остатков и растительных сельскохозяйственных отходов. Таким образом, предлагаемая технология может быть реализована в опытно-промышленном масштабе путем встраивания в схемы действующих НПЗ Краснодарского края. Объединение процессов переработки нефти, нефтяных отходов и растительного сырья в едином цикле позволит снизить капиталоемкость производства и энергозатраты на переработку крупнотоннажных отходов.

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0138; Номер соглашения 14.574.21.0138).

Литература:

1. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник технологического университета. – Казань : КНИТУ. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 47–51.

2. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н. Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ // Технологии нефти и газа. – 2010. – № 6. – С. 24–29.

3. Развитие деструктивных процессов переработки нефтяных остатков в России и за рубежом / О.И. Шмелькова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2013. – № 9. – С. 15–19.

4. Золотухин В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков // Переработка нефти и газа. – 2012. – № 4. – С. 70–75.

5. https://globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/ (дата обращения 25.03.2020).

6. https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/142379-tyazhelye-neftyanye-ostatki/ (дата обращения 25.03.2020).

7. Горлов Е.Г., Шумовский А.В. Синтетические жидкие топлива – новые возможности и перспективы // Neftegas.RU. – 2019. – № 9(93). – С. 108–11 (https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/497616-sinteticheskie-zhidkie-topliva-novye-vozmozhnosti-i-perspektivy/).

8. Nemanova V., Abedini A., Liliedahl T., Engvall K. Co-gasification of petroleum coke and biomass // Fuel. – 2014. – 117 (PART A). – P. 870–875.

9. Получение суспензии горючего сланца в водомазутной эмульсии как сырья для газификации / Л.А. Гуляева [и др.] // Химия твердого топлива. – 2016. – № 6. – С. 11–18.

10. Пат. № 2378317 РФ. Способ термической безотходной переработки тяжелых нефтяных остатков в смесях с твердым топливом / А.М. Сыроежко, Ф. Абдельхафид, В.М. Потехин, Н.В. Ларина, В.В. Васильев, Э.Ю. Юмашев. – Опубл. 10.01.2010.

11. Исследование процесса газификации смесей нефтяного и растительного сырья / Е.Г. Горлов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 5(609). – С. 3–6.

12. Особенности газификации смесей биомассы и гудрона / Е.Г. Горлов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – № 3(613). – С. 32–36.

13. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша / В.З. Мордкович [и др.] // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 26.

References:

1. Galiullin E.A., Fakhrutdinov R.Z. New technologies for the processing of heavy oils and natural bitumen // Bulletin of the Technological University. – Kazan : KNITU. – 2016. – Vol. 19. – № 4. – P. 47–51.

2. Tumanyan B.P., Petrukhina N.N. Options for improving residue processing schemes at modern refineries // Oil and Gas Technologies. – 2010. – № 6. – P. 24–29.

3. Development of destructive processes of oil residue processing in Russia and abroad / O.I. Shmelkova [et al.] // World of Petroleum Products. – 2013. – № 9. – P. 15–19.

4. Zolotukhin V.A. Deep processing of heavy oil and oil residues // Oil and gas processing. – 2012. – № 4. – P. 70–75.

5. https://globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/ (date of the address 25.03.2020).

6. https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/142379-tyazhelye-neftyanye-ostatki / (date of the address 25.03.2020).

7. Gorlov E.G., Shumovsky A.V. Synthetic liquid fuels – new opportunities and prospects // Neftegas.RU. – 2019. – № 9(93). – P. 108–113 (https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/497616-sinteticheskie-zhidkie-topliva-novye-vozmozhnosti-i-perspektivy/).

8. Nemanova V., Abedini A., Liliedahl T., Engvall K. Co-gasification of petroleum coke and biomass // Fuel. – 2014. – 117 (PART A). – P. 870–875.

9. Preparation of an oil shale suspension in a water–mazut emulsion as a raw material for gasification / L.A. Gulyaeva [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – № 6. – P. 346–351.

10 at. № 2378317 of the Russian Federation. Method of non-waste thermal processing of heavy oil residues in mixtures with solid fuel / A.M. Syroezhko, F. Abdelhafid, V.M. Potekhin, N.V. Larina, V.V. Vasiliev, E.Yu. Yumashev. – Publ. 10.01.2010.

11. Gasification of mixed fuel-oil and vegetable feedstocks / E.G. Gorlov [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2018. – Vol. 54. – Issue 5. – P. 523–530.

12. Gasification Behavior of Biomass-Tar Mixtures / E.G. Gorlov [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2019. – Vol. 55. – Issue 3. – P. 259–265.

13. Four generations of technology for production of synthetic liquid fuel based on Fischer-Tropsch synthesis. Historical Overvie / V.Z. Mordkovich [et al.] // Catalysis in Industry. – 2015. – Vol. 15. – P. 26.

УДК: 678.01.539.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРНЫХ АНТИПИРЕНОВ

●●●●●

RESEARCH OF PROPERTIES OF METALPHOSPHORUS CONTAINING OLIGOMERIC ANTYPIRENES

Нуркулов Элдор Нурмуминович
докторант,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Бекназаров Хасан Сойибназарович
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор,
академик академии наук Республики Узбекистан,
Директор Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии
nneldor@mail.ru

Аннотация. Олигомерный антипирен был получен из местного сырья. Полученный антипирен 33-А исследовали методом ИК-спектроскопии. Получены антипирены на основе фосфор,азот, бор, алюминий содержащих композиций и определены оптимальное условия их получение.

Ключевые слова: металл, азот, фосфор, древесины, бор, антипирен, металлсодержащих, олигомер, алюминий, температура, плотность, сырья, огнезащите, вискозометр.

Nurkulov Eldor Nurminovich
Doctoral student
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Beknazarov Hasan Soyibnazarovich
Doctor of Technical Sciences
Leading Researcher,
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,

Jalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology
nneldor@mail.ru

Annotation. Oligomeric flame retardant was obtained from local raw materials. The obtained flame retardant 33-A was investigated by IR spectroscopy. Received flame retardants based on phosphorus, nitrogen, boron, aluminum containing compositions and the optimal conditions for their preparation.

Keywords: metal, nitrogen, phosphorus, wood, boron, flame retardant, metal-containing, oligomer, aluminum, temperature, density, raw materials, fire protection, viscometer.

Древесина является широко используемым материалом в строительной отрасли. Он имеет ряд особенностей, таких как механическая обработка, относительно высокая стойкость, низкая плотность, низкая теплопроводность, основным недостатком является быстрое воспламенение. Высокий спрос на древесину растет из-за экономической эффективности деревообработки, а также возможность переработки древесины в качестве вторичного сырья и использование в большинстве случаев в качестве основного строительного материала. Серьёзным недостатком деревянных строительных конструкций и материалов является их высокая воспламеняемость. В случае пожара древесины и материалов на ее основе на людей может повлиять совокупный риск опасных факторов, таких как высокая скорость распространения огня и высокая температура окружающей среды, токсичность дыма и продуктов сгорания. Обработка древесины фосфорсодержащими соединениями повышает ее огнестойкость[1].

Повышение огнестойкости деревянных домов – первостепенная задача, которую нужно решить для их долгой и безопасной эксплуатации. При возгорании конструкции из дерева могут разрушиться и полностью сгореть за 20–30 минут.

Антипирены – это специальные пропитки, позволяющие в 2–3 раза замедлить процесс горения и предотвратить серьезные последствия. За это время можно успеть предпринять необходимые меры, вывести людей и вынести ценное имущество. При возгорании обработанные деревянные конструкции обугливаются, но не сгорают целиком.

Огнестойкость древесины можно повысить путём её обработки специальными огнезащитными составами (антипиренами).

Средства огнезащиты древесины условно можно разделить на огнезащитные покрытия и пропиточные составы. В первом случае – это краски, лаки, пасты и обмазки. Во втором – огнезащитные пропитки.

Огнезащитные покрытия, могут скрывать текстуру древесины, ухудшая её внешний вид, поэтому их, в основном, используют для огнезащиты не просматриваемых деревянных конструкций. Пропитки же, напротив – сохраняют текстуру и природную красоту древесины, и находят более широкое применение.

Огнезащитные пропитки можно делить на водорастворимые и органорастворимые. Органорастворимые пропитки требуют применения опасных и горючих растворителей, что не всегда приемлемо [2]. Поэтому, большей популярностью пользуются огнезащитные пропитки на водной основе.

Горение – это быстро идущая реакция окисления, для осуществления которой нужна высокая температура и избыток кислорода. Процесс носит самостоятельно ускоряющийся характер из-за огромного количества выделяющейся теплоты.

Прекратить горение можно, если не допускать повышения температуры или закрыть доступ кислорода из воздуха.

Антипирены для древесины, других материалов могут состоять из одного компонента или сочетать несколько веществ [3].

Основное соединение поглощает избыток тепла, уменьшая термическое воздействие на субстрат; второй компонент может усиливать действие первого, выполнять функции синергиста. Существуют трехкомпонентные средства, в которых присутствует добавка, уменьшающая расход главных реагентов [4–5].

Соединения, содержащие металл, азот и фосфор, имеют синергитический эффект при использовании в противопожарной защите, это означает, что эти соединения более эффективны, чем соединения, содержащие только фосфор и азот. Синергизм азотно-фосфорной системы обусловлен образованием связей P – N при термическом разложении, что способствует фосфорилированию и усиливает действие огнезащитных агентов в качестве катализатора дегидратации [6].

В стране проводится обширная работа по производству и использованию органических олигомеров многофункциональной группы. Считается важным защита древесины и деревянных строительных материалов и конструкций от огня и различных агрессивных сред, поэтому производство олигомеров на основе антипиренов является актуальной проблемой [7].

В огнезащите древесины композиты на основе металлофосфата, прежде всего, алюминий и борфосфаты алюминия демонстрируют высокую эффективность.

В исследовании изучались свойства фосфор, азот, бор и металл содержащих олигомеров марки 33-А, для повышения огнестойкости древесины.

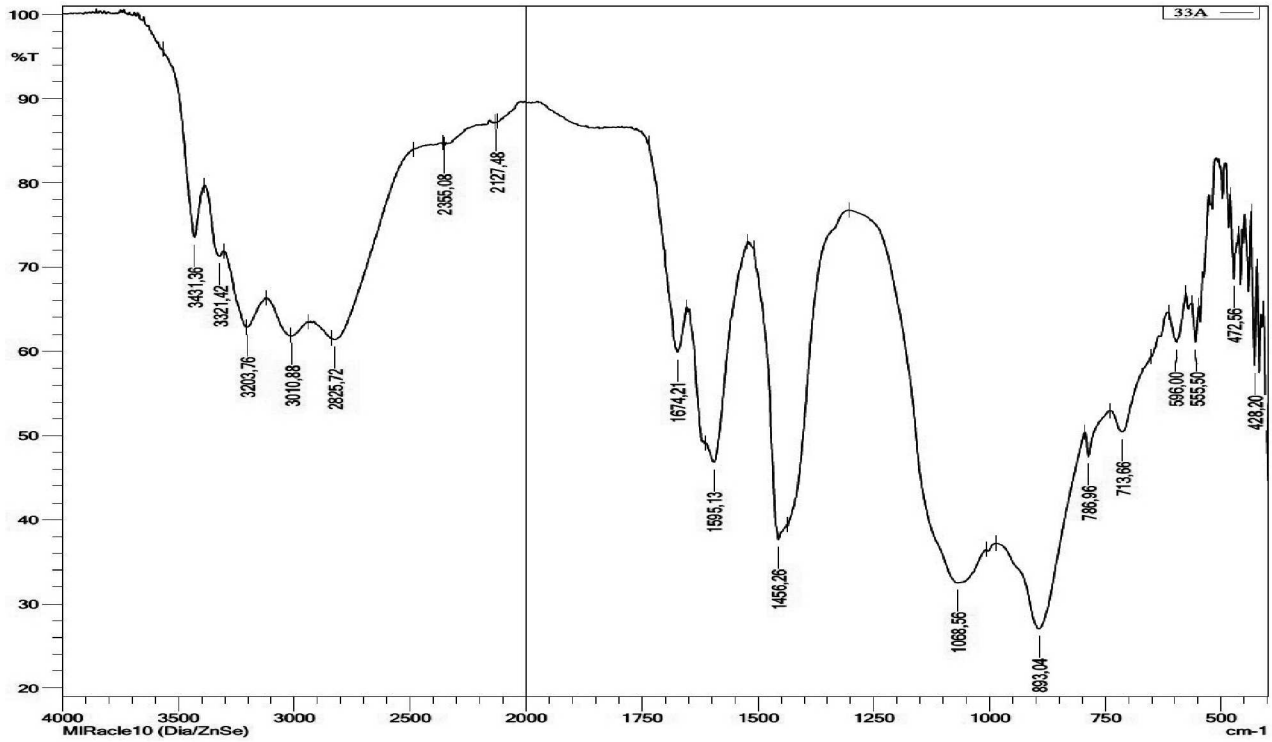


Рисунок 1 – ИК-спектроскопия 33-А

Синтезированные металлсодержащие олигомеры были получены при температуре 150 °С, с выходом 92 %. Плотность металлсодержащих олигомеров определяли с помощью вискозометрического метода, физико-химические свойства а также состав и строение изучены ИК-спектроскопическим методом анализа.

В ИК-спектре металлсодержащего олигомера, кривые поглощения образованные колебаниями группы (–N–H) в валентности – 3431 см$^{-1}$, в валентности 3321 см$^{-1}$ группа (–O–H), в 3010 см$^{-1}$ группа (= C–H) образует колебания, в валентности 2355 см$^{-1}$ группа (–P–H), в 1674 см$^{-1}$ группа (–C = O), в 1456 см$^{-1}$ (–CH_3) образует ассиметричные колебания, в 1068 см$^{-1}$ группа (–C–O–C–) образует симметричные колебания, в валентности 893 см$^{-1}$ находятся колебания группы (–C–NO_2) (рис. 1).

В результате исследований был предложен механизм огнезащиты древесины и полимеров фосфорсодержащими композициями, открывающий широкие возможности для целенаправленного синтеза новых антипиренов. Получены антипирены на основе фосфор, азот, бор, алюминий содержащих композиций и определены оптимальное условия их получение.

Литература:

1. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. – М. : Высшая школа, 1983.
2. Петрова Е.А. Снижение горючести материалов на основе древесины : Дис.... канд. техн. наук. – М., 2003. – 132 с.
3. Покровская Е.Н. Механизм огнезащитного действия фосфорсодержащих соединений применительно к древесно-целлюлозным материалам // Химия древесины. – 1991.
4. Нуркулов Э.Н., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Антипирен для защиты древесины от горения // «UNIVERSUM» технические науки. – 2020. – Выпуск : 1(70). – С. 71.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М. : Мир, 1983. – С. 130.
6. Орлова А.М. Огнезащита древесины / А.М. Орлова, Е.А. Петрова // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – № 2.
7. Изучение огнезащитной эффективности азотфосфорсодержащих составов для древесины / В.М. Балакин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16. – № 5.

References:

1. Komar A.G. Construction materials and products. – M. : Higher School, 1983.
2. Petrova E.A. Reduction of combustibility of wood-based materials : Cand. of Sciences. – M., 2003. – 132 p.
3. Pokrovskaya E.N. The mechanism of fireproof action of phosphorus-containing compounds as applied to wood cellulose materials // Wood chemistry. – 1991.
4. Nurkulov E.N., Beknazarov H.S., Jalilov A.T. Antipyrene for protection of wood against burning // «UNIVERSUM» technical sciences. – 2020. – Issue: 1(70). – P. 71.
5. Rabek Ya. Experimental methods in polymer chemistry. – M. : World, 1983. – P. 130.
6. Orlova A.M. Fire protection of wood / A.M. Orlova, E.A. Petrova // Fire-explosive safety. – 2002. – № 2.
7. The study of fire protection efficiency of nitrogen-phosphorus-containing compositions for wood / V.M. Balakin [etc.] // Fire-explosive safety. – 2007. – V. 16. – № 5.

УДК 66.045.12

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОЖУХОТРУБОГО ТЕПЛООБМЕННИКА С ПРОТИВОТОЧНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В МЕЖТРУБНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

●●●●●

HYDRAULIC RESISTANCE OF A SHELL-AND-TUBE HEAT EXCHANGER WITH COUNTERCURRENT MOVEMENT OF THE COOLANT IN THE ANNULUS

Остапенко Александра Александровна
Волгоградский государственный технический университет
Sandra-1996@mail.ru

Голованчиков Александр Борисович
доктор технических наук,
профессор кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Меренцов Николай Анатольевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств»,
Волгоградский государственный технический университет
pahp@vstu.ru

Аннотация. Проводится корреляционный анализ, связанный с отработкой экспериментальных данных зависимости гидравлического сопротивления в трубах и межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника с противоточным движением фаз обоих теплоносителей методом наименьших квадратов. В отличии от известных типовых теплообменников, где в межтрубном пространстве теплоноситель совершает перекрестное поперечное движение относительно наружной поверхности пучка труб, гидравлическое сопротивление в предлагаемой конструкции снижается на 3,4 %.

Ключевые слова: гидравлическое сопротивление, кожухотрубный теплообменник, противоточное движение теплоносителей, корреляционный анализ данных.

Ostapenko Alexandra Alexandrovna
Volgograd State Technical University
Sandra-1996@mail.ru

Golovanchikov Alexander Borisovich
Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department «Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Merentsov Nikolay Anatolyevich
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department «Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production»,
Volgograd State Technical University
pahp@vstu.ru

Annotation. A correlation analysis is carried out related to the development of experimental data on the dependence of hydraulic resistance in pipes and the annular space of a shell-and-tube heat exchanger with countercurrent phase motion of both coolants by the least squares method. In contrast to the well-known typical heat exchangers, where in the annular space the heat carrier crosses laterally relative to the outer surface of the tube bundle, the hydraulic resistance in the proposed design is reduced by 3,4 %.

Keywords: hydraulic resistance, shell-and-tube heat exchanger, countercurrent movement of heat carriers, data correlation analysis.

Предлагается конструкция многоходового кожухотрубчатого теплообменника с противоточным движением теплоносителей. Установка перегородок в межтрубном пространстве трубного пучка, соосно с перегородками, установленным внутри распределительных камер для образования ходов теплоносителя по трубам позволяет равномерно распределять теплоноситель, движущийся в межтрубном пространстве, пропорционально числу труб в каждом ходе теплоносителя, движущемуся внутри труб, что обеспечивает высокую скорость теплопередачи в каждом ходе обеих теплоносителей и способствует росту производительности.

Создание поперечной щелевой прорези в каждой перегородке, установленной в межтрубном пространстве вдоль труб трубного пучка, в зоне, примыкающей к ней перегородки в распределительной камере, обеспечивает противоточное движение обоих теплоносителей для каждого хода, то есть при изменении направления теплоносителя в трубках трубного пучка, изменяется на противоположное направление теплоносителя в межтрубном пространстве, а противоточное движение теплоносителей позволяет как известно охлаждать горячий теплоноситель до более низких температур, а холодный нагреватель до более высоких температур, что увеличивает среднюю движущую силу процесса теплопередачи и ведет к увеличению производительности.

Эксперимент проводился на стандартном кожухотрубчатом теплообменнике и теплообменнике предлагаемой конструкции. Конструкции изображены на рисунке 1.

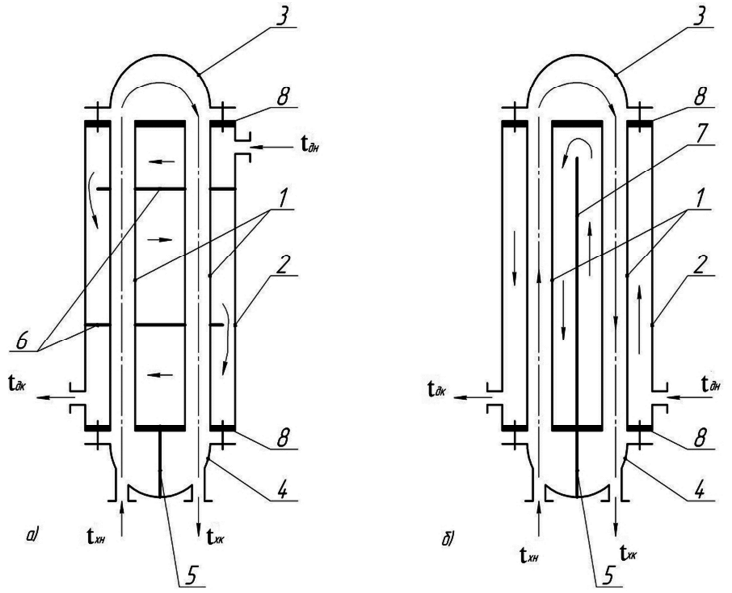


Рисунок 1 – Схема двухходового кожухотрубного теплообменника: а) типовой с продольным движением одного теплоносителя в трубах и поперечным движением второго теплоносителя в межтрубном пространстве; б) предлагаемая конструкция с противоточным продольным течением обоих теплоносителей в трубах и межтрубном пространстве: 1 – трубы трубного пучка; 2 – кожух; 3 – крышка; 4 – днище с перегородкой; 5 – перегородка; 6 – поперечные перегородки в межтрубном пространстве; 7 – продольная перегородка в межтрубном пространстве; 8 – трубные решетки

В ходе выполнения экспериментального исследования были получены значения гидравлических сопротивлений от скорости. Для исследования было произведено основных опытов n = 8, число параллельных опытов m = 3. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 3. Результаты корреляционного анализа в таблицах 2 и 4.

Чтобы наилучшим образом подобрать коэффициенты А и В методом наименьших квадратов в степенном уравнении, это уравнение линеаризуется:

$$\Delta P = A \cdot \upsilon^{B}; \quad (1)$$

$$\lg \Delta P = \lg A + B \cdot \lg \upsilon; \quad (2)$$

$$y = a + b \cdot x \quad [1]. \quad (3)$$

Таблица 1 – Гидравлическое сопротивление для перекрестного тока воздуха в межтрубном пространстве

$\upsilon_м$, м/с	3,7	4,5	5,3	6,2	7,1	8	8,8	9,3
ΔP_1, Па	61	84	109	141	176	214	250	273
ΔP_2, Па	64	88	115	148	190	225	282	298
ΔP_3, Па	57	81	102	133	165	201	238	260

Таблица 2 – Результаты корреляционного анализа

№	Наименование параметра	Обозначение	Величина		Вывод
			Расчетная	Табличная	
1	Воспроизводимость в параллельных опытах по критерию Кохрена	Gp	0,2365	0,4377	+
2	Коэффициент корреляции (связь между входными и выходными параметрами)	R	0,9998	–	высокий
3	Адекватность по критерию Фишера	F	0,1329	3,74	+
4	Значимость коэффициентов уравнения регрессии (критерий Стьюдента) по коэффициенту a по коэффициенту b	St t_a t_b	 t_a = 7741 t_b = 6547	 t_a = 2,12 t_b = 2,12	 + +

Таблица 3 – Гидравлическое сопротивление для противотока в межтрубном пространстве

$\upsilon_м$, м/с	3,5	4,4	5,3	6,3	7,2	7,9	8,7	9,4
ΔP_1, Па	56	81	109	145	180	209	245	278
ΔP_2, Па	51	76	101	136	169	197	233	262
ΔP_3, Па	60	86	117	156	193	218	258	292

Таблица 4 – Результаты корреляционного анализа

№	Наименование параметра	Обозначение	Величина		Вывод
			Расчетная	Табличная	
1	Воспроизводимость в параллельных опытах по критерию Кохрена	Gp	0,2008	0,4377	+
2	Коэффициент корреляции (связь между входными и выходными параметрами)	R	0,9998	–	высокий
3	Адекватность уравнения регрессии экспериментальным данным (критерий Фишера)	F	0,02498	3,74	+
4	Значимость коэффициентов уравнения регрессии (критерий Стьюдента) по коэффициенту a по коэффициенту b	St t_a t_b	 t_a = 7651 t_b = 6281	 t_a = 2,12 t_b = 2,12	 + +

По проведенному корреляционному анализу экспериментальной зависимости гидравлических сопротивлений от скорости воздуха можно сделать следующие выводы:

1. Получено уравнение зависимости гидравлических сопротивлений от скорости воздуха $\Delta P = 1{,}94 \cdot \upsilon^{1{,}65}$ для стандартной конструкции и для предлагаемой: $\Delta P = 1{,}98 \cdot \upsilon^{1{,}63}$. Гидравлическое сопротивление предлагаемой конструкции незначительно отличается от стандартной: при скорости газа υ = 10 м/с гидравлическое сопротивление предлагаемой конструкции меньше на 3,4 %.

2. Корреляционный анализ по обоим уравнениям подтвердил высокую корреляционную связь гидравлического сопротивления и скорости, воспроизводимость в параллельных опытах, адекватность и значимость коэффициентов.

Литература:

1. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. – К. : Вища школа, 1976. – 184 с.

References:

1. Bondar A.G., Statyukha G.A. Planning an experiment in chemical technology. – K. : Vishcha school, 1976. – 184 p.

УДК 504.05

ОТХОДЫ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

●●●●●

WASTE FROM OIL PRODUCING COMPANIES

Ощепков Станислав Дмитриевич
студент,
Институт естественных наук,
Северо-Восточный федеральный университет

Герасимова Лариса Владимировна
зав. лабораторией УНЛ «Экотехнополис»,
Северо-Восточный федеральный университет
ekotexnopolis@gmail.ru

Аннотация. В данной статье приведены способы утилизации нефтесодержащих отходов и влияние их на окружающую среду.

Ключевые слова: нефтедобывающие компании, отходы, загрязнение окружающей среды, нефтепродукты, нефтешламы.

Oshchepkov Stanislav Dmitrievich
Student,
Institute of Natural Sciences,
North-Eastern Federal University

Gerasimova Larisa Vladimirovna
Head of laboratory «Ecotechnopolis»
North-Eastern Federal University
ekotexnopolis@gmail.ru

Annotation. This article describes the methods for recycling of oily waste and their impact on the environment.

Keywords: oil producing companies, waste, environmental pollution, oil products, oil slimes.

Актуальность: нефтедобывающая промышленность является самым экологически опасным отраслем народного хозяйства. К тому же эта отрасль увеличивается с каждым днем. Это неминуемо приводит к экологическим катастрофам, уменьшение площадей хозяйственных угодий, загрязнение вод, почв, атмосферы, ухудшение здоровья населения и т.д.

Цель: определить способы утилизации отходов нефтедобывающей промышленности.

Широкомасштабная эксплуатация недр и увеличение объемов нефтепереработки сопровождается повышенными рисками загрязнения окружающей среды, начиная от этапа разведки и добычи нефти и заканчивая использованием нефтепродуктов. Загрязнение окружающей среды имеет место при осуществлении процессов бурения скважин и подготовки их к эксплуатации. Бурение скважин сопровождается дисперсным разрушением пород, образованием бурового шлама, удалением его промывочной жидкостью. Основными видами технологических отходов, образующихся при бурении скважин, являются буровые сточные воды, а именно отработанный буровой раствор, буровой шлам, а также замазученный грунт, металлолом, твердые бытовые отходы, использованные бочки, тара и др. Кроме того на добывающих и эксплуатационных скважинах нефти, газа и конденсата образуются нефтешламы, парафиновая пробка и отработанные масла; на объектах трубопроводного транспорта нефти и газа – нефтешламы, кристаллогидратная пробка, отработанные масляные фильтры и твердые фильтрационные материалы. На объектах хранения и переработки нефтепродуктов основными отходами являются нефтешламы, кислый гудрон, отработанные катализаторы, адсорбенты, шлам регенерации масел, продукты очистки технологического оборудования, продукты очистки емкостей, отработанные осушители газов и молекулярные сита [1].

Наибольшей миграционной способностью в буровых растворах обладают соленая вода и водонефтяная эмульсия. На территории месторождений почвы, поверхностные и грунтовые воды загрязняются нефтепродуктами и нефтепромысловыми сточными водами, в результате этого в почвах изменяются гумусное состояние, кислотно-основное равновесие, ферментативная активность, состав и формы элементов.

Основное влияние на почвенно-растительный покров в случае разлива нефти и нефтепродуктов сводится к снижению биологической продуктивности почвы и фитомассы растительного покрова. При разливе нефти в количестве 12 л/м^3 фитомасса наземной части растений через 3 года уменьшается на 74 %, а при разливе 25 л/м^3 – на 90 % за один год. Период самовосстановления растительного покрова для северных условий составляет от 10 до 15 лет, для южных значительно меньше [2].

При эксплуатации месторождений наибольшую опасность для объектов окружающей среды представляют выбросы в атмосферу углеводородов и сброс сточных вод. В факелах ежегодно сжигается около 7 млрд м^3 нефтяного газа, что составляет не более 20 % от всего извлекаемого объема. С учетом нефтяных газов при добыче теряется около 3,5 % сырой нефти.

В настоящее время утилизируются не более 70 % попутных нефтяных газов, а остальная часть сжигается в факелах. Нефтяной попутный газ представлен в основном метаном, азотом, кислородом и углекислым газом. При сжигании окружающая среда также загрязняется теплом, что способствует появлению парникового эффекта в приземном слое тропосферы [1].

Сегодня проблема обеспечения комплексности и экологической безопасности при утилизации нефтегазопромышленных отходов с дополнительным извлечением минерального сырья рассматривается в аспекте приоритетов развития и создания инновационных технологий XXI века.

При этом решаются три главные задачи:

1) комплексность утилизационного подхода, предполагающая создание безотходных производственных процессов с замкнутым или оборотным технологическим циклом;

2) обеспечение экологической безопасности, предусматривающей перевод всех составляющих нефтегазопромышленных отходов в экологически безопасные или инертные вещества;

3) дополнительное извлечение минерального сырья, предполагающее расширение минерально-сырьевой базы за счет трансформации нефтегазопромышленных отходов в полезный товарный продукт.

Научное обоснование практической реализации комплексного подхода к утилизации нефтегазопромышленных отходов для обеспечения экологической безопасности нефтегазодобывающих процессов и дополнительного извлечения минерального сырья было доказано автором Т.Д. Ланиной [3].

Способы утилизации нефтесодержащих отходов:

- Помещение в герметичную тару и захоронение на специальных полигонах. Способ не является экологически целесообразным из-за риска утечек и аварий. Его применение может привести к экологическим катастрофам. Кроме того, экономически гораздо выгоднее использовать нефтеотходы вторично.
- Обеззараживание и переработка. Данный способ включает методы:

– Термический метод предусматривает сжигание отходов нефтепереработки в печах, сушку, пиролиз и термическую десорбцию. Более всего используется сжигание в барботажных, камерных, шахтных, вращающихся печах и в кипящем слое. Кроме того, что сжигание ведет к бессмысленным потерям продуктов, которые можно еще использовать, при данном способе утилизации происходит химическое и тепловое загрязнение окружающей среды.

– Химический метод базируется на использовании растворителей, таких как легкокипящие парафины, газовый конденсат, и других легких углеводородов. Смысл переработки заключается в растворении нефтесодержащих отходов в растворителях и последующее отделение их от камней, гравия, песка и других твердых частиц, а также воды. Этот метод переработки хорош тем, что продукты нефтепереработки, попавшие в отходы, могут использоваться повторно. Например, если нефтеотходы обрабатываются реагентами на основе негашеной извести, то образуется рассыпчатый гидрофобный материал, который с успехом применяется в дорожном строительстве (необходимо мониторить в последующем воздействие такого покрытия на окружающую среду). Недостаток метода в том, что он требует большого количества растворителей.

– Биологический метод переработки заключается в использовании микроорганизмов, которые «питаются» органическими веществами, содержащимися в нефтешламах. Метод недорогой, безопасный, не требует применения специальной техники (подойдут обычные экскаваторы и бульдозеры). Однако следует учесть, что под отстойники придется изымать площади в основном сельскохозяйственных земель. Метод недоступен при низких температурах, и эффекта придется ждать очень долго.

– Физико-химический метод заключается в расслоении нефтешламов с помощью специально подобранных ПАВ, а также дополнительных реагентов, влияющих на размер частиц. Данный метод отличается высокой эффективностью при использовании сравнительно небольшого количества реагентов, сочетается с химическим и биологическим методами переработки. Недостаток заключается в довольно высокой стоимости реагентов и в использовании специального оборудования. Кроме того, в результате физико-химической переработки образуются твердые отходы, которые сложно утилизировать.

В настоящее время набирает популярность сорбционный метод утилизации отработанных нефтепродуктов. Суть заключается в том, что нефть заполняет полости сорбента, после чего ее можно легко утилизировать. Сорбент собирает остатки нефти и ее продуктов полностью, в том числе и радужную пленку. После отработки необходима утилизация сорбента [4].

Литература:

1. Бисенова Л.Е., Торегалиев О.Т. Производственные отходы нефтяной промышленности и области их применения // Материалы VII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». [Электронный ресурс]. – URL : https://scienceforum.ru/2015/article/2015011379 (дата обращения: 10.03.2020).

2. Ручникова О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья // Инженерная экология. – 2004. – № 1. – С. 2–15.

3. Ланина Т.Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов: монография / Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. – Ухта : УГТУ, 2006. – 172 с.

4. Как утилизируют отходы нефтепродуктов. [Электронный ресурс]. – URL : https://vtorothody.ru/utilizatsiya/othodov-nefteproduktov.html (дата обращения: 10.03.2020).

References:

1. Bessonova L.E., Toregaliev O.T. Production wastes of the oil industry and their application // Materials of the VII International student scientific conference «Student scientific forum». [Electronic resource]. – URL : https://scienceforum.ru/2015/article/2015011379 (date accessed: 10.03.2020).

2. Rocznicowe O.I. Environmental technology: overview of the main directions of the use of waste as secondary raw materials // Environmental Engineering. – 2004. – № 1. – P. 2–15.

3. Lanina T.D. Processes of processing reservoir waters of hydrocarbon deposits: monograph / T.D. Lanina, V.I. Litvinenko, B.G. Varfolomeev. – Ukhta : UGTU, 2006. – 172 p.

4. How to dispose of waste oil products. [Electronic resource]. – URL : https://vtorothody.ru/utilizatsiya/othodov-nefteproduktov.html (accessed 10.03.2020).

УДК 564.48.01

НОВЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

●●●●●

A NEW METOD PEELINGS SEWAGE OIL AND GAZE INDUSTRY

Панжиев У.Р.
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Экология и охраны окружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Холбоев Б.М.
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Экология и охраны окружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Юсупов И.Н.
старший преподаватель кафедры
«Экология и охраны окружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье изучены биологическая активность грибов бурой, мягкой и белой гнили, при очистке сточных вод нефтегазовой промышленности. Установлено, что биодеградация примесей нефтепродуктов происходит в результате окислительного процесса, осуществляемого в первую очередь грибами. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что грибы бурой гнили обладают мощным комплексом гидролитических ферментов, расщепляющим фенольных группировок.

Ключевые слова: биореагент, гриб, фермент, набухание, сорбция ионов, раствор, гидратация, свободная энергия, сточная вода.

Panjiev U.R.
Doctor of a PhD, Dotsent of
the Department «Environment»,
Karshi institute of economic and engineering,
Karshi city, Republic of Uzbekistan

Kholboev B.M.
Doctor of a PhD, Dotsent of
the Department «Environment»,
Karshi institute of economic and engineering,
Karshi city, Republic of Uzbekistan

Yusupov I.N.
Senior Lecturer of
the Department «Environment»,
Karshi institute of economic and engineering,
Karshi city, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Annotation. In article studied biological activity mushroom by borax, soft and white rotted, when clearing the sewages oil and gaze industry. It Is installed that biodegradation admixtures oil products results from oxygen of the process, realized in the first place mushroom. In the course of called on experiment was revealed that mushrooms by borax rotted possess the powerful complex a gidrolitics ferment, splitting phenols of the groups.

Keywords: bioreagent, mushroom, ferment, to swamp, sorption ion, solution, gidratation, free energy, sewage.

Одним из самых серьезных источников загрязнения окружающей среды являются сточные воды нефтегазовой промышленности. В планетарном масштабе по разным оценкам ежегодно на землю и воду попадает от 3 до 45 млн т нефтепродуктов. Нефть и нефтепродукты, попадая на водную поверхность, быстро распространяются на значительные территории, образуя тончайшую пленку. Образующаяся нефтяная пленка препятствует естественному газообмену, оказывая негативное воздействие на местные биоценозы, приводя к необратимым изменениям в водной среде. Кроме того, она препятствует проникновению в толщу морской воды света, который необходим для жизнедеятельности фитопланктона, в результате чего происходит уменьшение исходного пищевого звена в акватории и снижение интенсивности кислородного снабжения атмосферы [1].

Для обеспечения высокоэффективной очистки сточных вод нефтегазовой промышленности, нами на протяжении многих лет проводятся исследования по созданию селективных ионитов и биореагентов, расщепляющих примесей нефтепродуктов [2].

Общеизвестно [3], что смешанные культуры микроорганизмов разлагают целлюлозу, органические и ароматические углеводороды быстрее, чем монокультуры, что обусловлено ассимиляцией накапливаемых продуктов разложения и устранением их ингибирующего действия, а также образованием факторов роста или синергизмом ферментных систем симбионтов, например гемицеллюлоз целлюлолитического организма и систем сбраживания пентоз микроорганизма-симбионта.

В этом аспекте нами были изучены биологическая активность грибов бурой, мягкой и белой гнили, при очистке сточных вод нефтегазовой промышленности. Было установлено, что биодеградация другого примесей нефтепродуктов происходит в результате окислительного процесса, осуществ-

ляемого в первую очередь грибами вышеуказанных гнил. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что грибы бурой гнили (*Coniphora puteana, Trichoderma viride*и др.) обладают мощным комплексом гидролитических ферментов, расщепляющим фенольных группировок. Эти грибы до начала деполимеризации низкомолекулярных фрагментов окисляют легко усваиваемые углеводороды с образованием пероксида водорода, который участвует в расщеплении ароматических углеводородов. Тяжелые фракции подвергаются только деметилированию. Ферментные системы разрыва ароматических колец и усвоения образующихся продуктов окисления у грибов бурой гнили отсутствуют.

Грибы мягкой гнили (аскомицеты и дейтеромицеты *Penicillium, Aspergillus, Fusarium, Alternaria* и др.) используют в основном легких фракции углеводов и участвуют в реакциях деметоксилирования и дегидроксилирования последных.

Грибы белой гнили сначала разрушают углеводороды, образуя преимущественно белые (коррозионные) гнили. Большинство этих грибов – высшие базидиомицеты, например плоский трутовик (*Ganoderma applanatum*), отдельные виды *Fomes* (настоящие трутовики), опята (*Armillariella*), разноцветная кожистая губка (*Trametes versicolor*),*Phanerochaete chrysosporium* (*Sporotrichum pulverulentum*), вешенка устричная (*Pleurotus ostreatus*), *Polyporus versicolor, Poria subacida, Panus conchatus* и др.

Грибы белой гнили – единственная группа микроорганизмов, разлагающих все компоненты нефтепродуктов, что обусловлено синтезом ими большого набора гидролитических и окислительных ферментов, а также высокой проникающей способностью мицелия в субстрат. Вначале грибы белой гнили разрушают углеводный комплекс, а затем разлагают фенол и асфальтены.

Проведенные лабораторные испытания грибов белой гнили в научно-исследовательской лаборатории, кафедры «Микробиология» Ташкентской медицинской академии, показали, что они обладают повышенной ингибирующей способностью к сульфатвосстанавливающим бактериям. Кроме того, установлено, что грибы белой гнили являются эффективными дезинфицирующими средствами, таким бактериям, как Salmonel Cholerasuis, Vibroparaha emolyticus и Staphilococc (табл. 1).

Таблица 1 – Антимикробные свойства грибов различных гнил

Образец	Зона задержки роста тест микробов, мм				
	Staphilococc	E/coli	Salmonel Cholerasuis	Vibroparaha emolyticus	Сульфатосстанавливающие бактерии (СВБ)
№ 1	8	10	16	18	86
№ 2	8	11	17	18	92
№ 3	9	10	15	19	88

Примечание: Образец № 1 – полученный на основе белой гнили; № 2 – полученный на основе бурой гнили; № 3 – полученный на основе мягкой гнили.

Немаловажно и то, что исследованные грибы могут участвовать в разложении многих ксенобиотиков.

Таким образом, на основе проведенных исследований очистки сточных вод ионообменными системами и биореагентами установлено, что оба подхода обычно сочетаются и все попытки истолкования явлений ионообменной селективности и биодеструкции, которые были когда-либо предложены, включают в себя в той или иной степени как эмпирические, так и теоретические элементы. Применение разработанной нами технологии может, решит многие экологические, технологические и социальные проблемы нефтегазовой отрасли.

Литература:

1. Sawamoto Ito., Shiro Mitsuya. Some question by sorption properties of a new reagents // Journal Polymer science. – 2014. – № 5. – P. 341–347.
2. Зияева М.А. Исследование теории набухания Грегори для ионитов // Журн. Нефть и газ Узбекистана. – 2012. – № 3. – С. 36–39.
3. Panjiev U.R., Mukhamedgaliev B.A. Synthesis and characterization of new ionits for decision of the problems peelings sewage // Austrian Journal of technical and natural sciences. – 2016. – № 3. – P. 55–58.

References:

1. Sawamoto Ito., Shiro Mitsuya. Some question by sorption properties of a new reagents // Journal Polymer science. – 2014. – № 5. – P. 341–347.
2. Ziyaeva V.A. Investigation of a theory Gregory for ionits // Journal Oil and gase of a Uzbekistan. – 2012. – № 3. – C. 36–39.
3. Panjiev U.R., Mukhamedgaliev B.A. Synthesis and characterization of new ionits for decision of the problems peelings sewage // Austrian Journal of technical and natural sciences. – 2016. – № 3. – P. 55–58.

УДК 658.26

ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В НЕФТЕГАЗОВОМ ДЕЛЕ

●●●●●

APPROACHES TO THE SOLUTION OF SOME TASKS OF ENVIRONMENTAL SAFETY IN OIL AND GAS CASE

Пастухова Елена Владимировна
кандидат технических наук, доцент,
Санкт-Петербургский горный университет
pastukhova.elena@mail.ru

Бакеева Лариса Викторовна
кандидат педагогических наук, доцент,
Санкт-Петербургский горный университет
larisabakeeva@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается решение задач о турбулентном теплообмене при течении в трубе жидкости с постоянными физическими свойствами как одном из способов решения проблем экологической безопасности в целом, в нефтегазовом деле в частности, посредством построения математической модели процесса теплоотдачи. Показана возможность теоретического описания процессов теплообмена при течении жидкости в шероховатых трубах. Установлена разница в теплоотдаче для переходных зон при равномерно-зернистой шероховатости и технической.

Ключевые слова: окружающая среда, экологическая безопасность, теплообмен для турбулентного течения жидкости в трубе, влияние шероховатости на теплоотдачу.

Pastukhova Elena Vladimirovna
Ph.D., Associate Professor,
St. Petersburg Mountain University,
pastukhova.elena@mail.ru

Bakeeva Larisa Victorovna
Ph.D., Associate Professor,
St. Petersburg Mountain University,
larisabakeeva@yandex.ru

Annotation. The article considers solving problems about turbulent heat exchange at the flow of liquid in the pipe with permanent physical properties as one of the ways to solve environmental safety problems in general, in the oil and gas industry in particular, through to build a mathematical model of the heat recoil process. The possibility of theoretical description of the processes of heat exchange during the flow of liquid in rough pipes is shown. There is a difference in heat output for transition zones with even-grained roughness and technical.

Keywords: environment, environmental safety, heat exchange for turbulent flow of liquid in the pipe, the impact of roughness on heat output.

С марта 2011 года в перечень показателей для оценки эффективности деятельности органов исполнительной власти субъектов Российской Федерации включен раздел «Охрана окружающей среды». Документ устанавливает ряд экологических показателей для оценки качества компонентов природной среды, в том числе объемов выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух [1], появляющиеся как результат деятельности человека (действие промышленности, теплотрассы, добыча и переработка нефти, ТЭЦ, ГЭС, АЭС, транспортные системы и др.). Возникает необходимость контроля уровня теплового воздействия на окружающую среду, потому что миллиарды выброшенных лишних килокалорий приводят к неестественному повышению температуры воздуха и воды в промышленных районах и негативно влияют на экосистему регионов. Актуальной становится проблема появления термических отходов и теплового загрязнения, которые, затрагивая атмосферный слой биосферы, наносят большой вред природе и живым организмам, в том числе человеку, способствуют глобальному потеплению. Для минимизации воздействия термических отходов теплового загрязнения на биосферу необходимо проводить ряд мероприятий по охране окружающей среды, например, мер по очистке выбросов вредных веществ и снижению теплового воздействия, появляющихся в процессе эксплуатации транспортных средств (судов, самолетов, легковых и грузовых автомобилей и т.д.). Основы рационального использования природных ресурсов и природоохранного законодательства, современные методы экологического мониторинга, порядок проведения экологических экспертиз проектов расширения и реконструкции действующих производств, а также создания новых, организация проведения инженерно-экологических изысканий, программное обеспечение в области охраны окружающей среды, работа и устройство очистного оборудования, очистка промышленных сточных вод и утилизации отходов – вот небольшой перечень дисциплин и научных проблем, которые изучают и исследуют студенты Санкт-Петербургского горного университета специализации «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» специальности 21.05.06 «Нефтегазовые техника и технологии» [2].

Безопасное управление процессами окружающей среды, особенно с учетом термических факторов и теплового загрязнения, невозможно без прогнозирования, имитации или моделирования си-

туаций, что делает необходимым применение математических методов и моделей к проблемам экологии. Толчком для развития системных исследований динамических моделей, к которым относятся большинство процессов распространения различных видов загрязнений, послужила необходимость описывать экологические взаимосвязи или взаимодействия исследуемых явлений и факторов в форме конкретных дифференциальных уравнений. В зависимости от класса задачи это могут быть обыкновенные дифференциальные и дифференциально-разностные уравнения с постоянными или переменными коэффициентами, уравнения в частных производных и их системы.

Исследуем задачу, описывающую процесс теплообмена при течении жидкости в шероховатых трубах. Рассмотрим уравнение энергии для турбулентного режима течения жидкости [3]

$$\frac{dT}{d\eta} = -\frac{2q_w R}{\lambda V_{cp}\,Re_*}\cdot(1{,}25)^2 D(\eta)\cdot\frac{Pr_t}{Pr}\,, \tag{1}$$

Где

$$D(\eta) = [c_1 \ln\frac{c_1-\sqrt{\eta}}{c_1-1} - 1 + \sqrt{\eta} + \sum_{m=6}\frac{\eta^{m/2-2}}{m c_1^{m-5}})]/(c_1-\sqrt{\eta})\,, \tag{2}$$

$$Re_* = \frac{V_* R}{\nu}\,,\ V_* = \sqrt{|\tau_w|/\rho}\,,\ m = \frac{R}{k}\,. \tag{3}$$

Здесь V_* – динамическая скорость жидкости, определяемая касательным напряжением на стенке трубы, ν – кинематическая вязкость, m – параметр шероховатости стенки трубы, k – высота бугорков шероховатости (реальная для равномерно-зернистой и эффективная для технической), Re_* – числа Рейнольдса, Pr – числа Прандтля.

Проинтегрируем это уравнение энергии, учитывая граничные условия $\eta = 1$, $T = T_w$, получим распределение температур по сечению потока [4]

$$T = T_w - \frac{2q_w R\cdot(1{,}25)^2}{Re_*\,\lambda V_{cp}\,Pr}\int_\eta^1 D(\eta)Pr_t\,d\eta\,. \tag{4}$$

Найдем среднюю массовую (среднекалорическую) температуру для рассматриваемого турбулентного течения

$$T_f = T_w - \frac{2q_w R}{\lambda}\cdot\frac{50}{16V_{cp}^2\,Pr\,Re_*}\int_0^1 V\eta\int_\eta^1 D(\xi)Pr_t\,d\xi d\eta\,. \tag{5}$$

Тогда теплоотдача будет определяться следующим значением числа Нуссельта

$$Nu = \frac{16V_{cp}^2\,Pr\,Re_*}{50}\Bigg/\int_0^1 V\eta(\int_\eta^1 D(\xi)Pr_t\,d\xi)d\eta\,. \tag{6}$$

Основной проблемой для рассматриваемой задачи является правильный выбор числа Прандтля турбулентного

$$Pr_t = Pr_t(\eta, Re_*, Pr)\,. \tag{7}$$

Будем использовать следующую формулу для числа Pr_t, опираясь на экспериментальные данные по числу Нуссельта [5]

$$Pr_t = \begin{cases} y_+^{\,a}\,Pr^b, Pr \ge 1, \\ y_+^{\,c}\,Pr^d, Pr \le 1, \end{cases} \tag{8}$$

Где

$$y_+ = Re_*(1-\eta),\ \ a = (1-\frac{1}{Pr})/Pr\,, \tag{9}$$

$$b = [0{,}652(1{,}138 - 0{,}046\,\lg Re_*) - \frac{0{,}29(6\lg Re_* - 11)}{7(0{,}7 + (\lg Pr)^{2{,}22})}]\cdot(1-\frac{y_+}{Re_*})\,, \tag{10}$$

$$c = (1 - Pr)Pr(0{,}7\lg Re_* - 3{,}1)\,, \tag{11}$$

$$d = [(\frac{1{,}076}{\lg Re_* - 0{,}733} - 0{,}302) - (0{,}23 - 0{,}027\lg Re_*)(\lg Pr)](1 - \frac{y_+}{Re_*})\,. \tag{12}$$

Это выражение числа Прандтля турбулентного Pr_t используется при расчёте теплообмена. Тем самым паре значений Re_* и Pr сопоставляется число Нуссельта Nu.

При расчёте теплообмена для турбулентного течения жидкости в трубе функция $f = f(Re_*)$ будет меняться в зависимости от шероховатости. Равномерно-зернистая и техническая шероховатости отличаются лишь переходными зонами от области гидравлически гладкой трубы до зоны квадратичного сопротивления, которые у них одинаковые. Именно в этих зонах по числам Рейнольдса проявляется различие в теплоотдаче. При достаточно больших числах Рейнольдса различие в числах Нуссельта невелико для разных видов шероховатости (разница менее 1 %).

На рисунке 1 показаны результаты расчёта числа Нуссельта для течения в трубе с различной технической шероховатостью при различных числах Рейнольдса для нескольких чисел Прандтля [5].

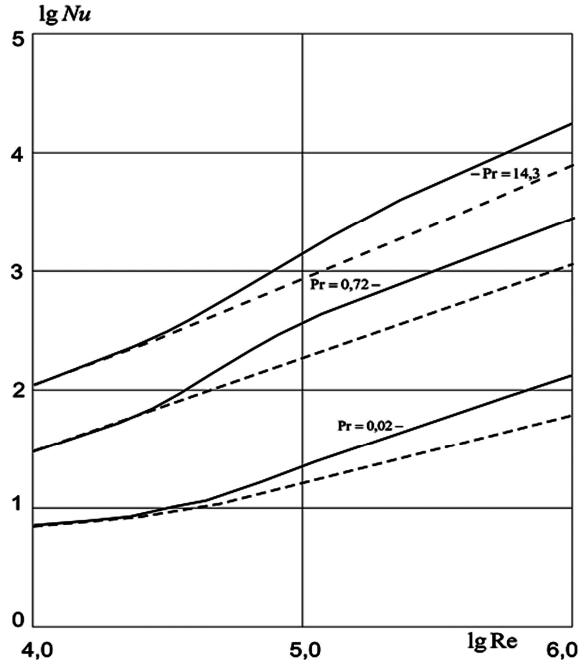


Рисунок 1 – Влияние шероховатости на теплоотдачу.
Сплошные линии – расчёт при m = 100; штриховые – гидравлически гладкая труба

Таким образом, мы видим, что шероховатость труб существенно повышает теплоотдачу по сравнению с гидравлически гладкой трубой в переходной зоне и в зоне квадратичного сопротивления.

Конечно, основной способ предотвращения появления негативных последствий тепловых загрязнений, это постепенный переход на альтернативные источники энергии. Но поскольку в промышленности полный отказ от использования топливной энергии невозможен, то постоянно ужесточающиеся нормативы образования промышленных отходов, тепловых выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду требуют поиска новых путей решения задач экологической безопасности, в том числе на математических моделях, которые позволяют расчетные данные сравнить с реальными данными наблюдений.

Литература:

1. Балуев Р.В. Проблемы эффективности природопользования на современном этапе // Записки Горного института. – 2013. – Т. 203.
2. Гончар Л.И. Актуальность математической подготовки при формировании инженерно-исследовательских навыков студентов / Л.И. Гончар, Л.И. Брылевская, О.А. Скепко // Современные образовательные технологии в преподавании естественно-научных и гуманитарных дисциплин: сборник научных трудов IV Международной научно-методической конференции, 2017.
3. Курбатова Г.И. О расчёте турбулентных течений в шероховатых трубах с равномерно-зернистой и технической шероховатостями / Г.И. Курбатова, В.А. Павловский, Е.В. Пастухова // Физическая механика. Модели неоднородных сред. – 2004. – Вып.8.

4. Павловский В.А. Турбулентное установившееся неизотермическое течение жидкости с постоянными физическими свойствами в прямой круговой трубе / В.А. Павловский, Е.В. Пастухова // Труды СПбГМТУ. – 2003.

5. Течение вязкой несжимаемой жидкости в кольцевой трубе при произвольных числах Рейнольдса / А.М. Моисеев [и др.] // Проблемы экономии топливно-энергетических ресурсов на промпредприятиях и ТЭС. – 2001.

References:

1. Baluev R.V. Problems of environmental efficiency at the present stage // Notes of the Mining Institute. – 2013. – V. 203.

2. Gonchar L.I. Actuality of mathematical training in the formation of engineering and research skills of students / L.I. Gonchar, L.I. Brylevskaya, O.A. Skepko // Modern educational technologies in the teaching of science and humanities: collection of scientific papers IV of the International Scientific and Methodical Conference, 2017.

3. Kurbatova G.I. On the calculation of turbulent currents in rough pipes with even-grain and technical roughness / G.I. Kurbatova, V.A. Pavlovsky, E.V. Pastukhov // Physical mechanics. Models of heterogeneous environments. – 2004. – Vyp. 8.

4. Pavlovsky V.A. Turbulent established unisothermic fluid with permanent physical properties in a straight circular tube / V.A. Pavlovsky, E.V. Pastukhov // Proceedings of SPBGMU. – 2003.

5. Current of viscous incompressible liquid in the ring pipe at arbitrary numbers Reynolds / A.M. Moiseyev [et al.] // Problems of saving fuel and energy resources at industrial enterprises and TPP. – 2001.

УДК 622.852.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ БУРОВЫХ ШЛАМОВ

●●●●●

DETERMINATION OF OPTIMAL METHODS FOR THE NEUTRALIZE AND DISPOSE OF DRILL CUTTINGS

Поварова Лариса Валерьевна
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии
Кубанский государственный технологический университет
larispv08@gmail.com

Аннотация. Проблема обеспечения экологической безопасности при обращении с буровыми отходами нефтедобычи является актуальной во всём мире, но особенно остро проявляется в России практически в каждом нефтедобывающем регионе. Важность проблемы определяется не только значительным количеством, но и негативным воздействием нефтеотходов практически на все компоненты природной среды. В результате их воздействия происходит существенное изменение природного состояния геоэкологической среды, снижение естественной защищённости подземных вод, активизация геохимических и геомеханических процессов, смена естественного микробиоценоза. Угрожающий рост накапливаемых ежегодно опасных нефтеотходов при отсутствии необходимых масштабов их утилизации приводит к изъятию земельных ресурсов на длительные сроки. В то же время нефтеотходы относятся к вторичным материальным ресурсам и по своему химическому составу и полезным свойствам могут быть использованы в народном хозяйстве вместо первичного сырья.

Ключевые слова: обустройство буровых шламовых амбаров; технологии обращения с буровыми отходами; захоронение буровых шламов в буровых шламовых амбарах; обезвреживание буровых шламов; использование буровых шламов; переработка буровых шламов в продукцию различного назначения; критерии выбора технологии переработки буровых отходов.

Povarova Larisa Valeryevna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of
Chemistry Department,
Kuban state technological university
larispv08@gmail.com

Annotation. The problem of ensuring environmental safety when handling oil drilling waste is relevant worldwide, but is especially acute in Russia in almost every oil producing region. The importance of the problem is determined not only by a significant amount, but also by the negative impact of oil waste on almost all components of the environment. As a result of their impact, a significant change in the natural state of the geoecological environment occurs, a decrease in the natural protection of groundwater, activation of geochemical and geomechanical processes, and a change in the natural microbiocenosis. The threatening growth of hazardous oil waste accumulated annually in the absence of the necessary scale for their disposal leads to the seizure of land for long periods. At the same time, oil wastes belong to secondary material resources and, by their chemical composition and useful properties, can be used in the national economy instead of primary raw materials.

Keywords: arrangement of drilling sludge pits; drilling waste management technologies; burial of drill cuttings in drill cuttings; neutralization of drill cuttings; use of drill cuttings; processing of drill cuttings into products for various purposes; selection criteria for drilling waste processing technology.

Определение. Источники образования. Классификация

Согласно определению Отраслевого стандарта ОСТ 51.01-06-85 буровой шлам – это измельчённая выбуренная порода, загрязнённая остатками бурового раствора (ОБР). Это является одним из видов отходов, образующихся в процессе бурения нефтяных и газовых скважин

Выбуренная порода содержит компоненты отработанного бурового раствора и породы, слагающей разрез (песчаник, глина, и др.).

Буровые отходы (БО) образуются следующим образом. В процессе бурения в скважину подается буровой раствор, который смазывает и охлаждает инструмент, выводит на поверхность выбуренную породу, компенсирует внутрискважинное давление, снижает интенсивность образования и укрепляет стенки скважины. В результате на поверхности образуются буровые сточные воды, отработанный буровой раствор и загрязненная выбуренная порода (буровой шлам). Все эти три составляющие БО в различных пропорциях содержат воду, частицы выбуренной породы, нефть и компоненты бурового раствора. Нефть попадает в буровые отходы при прохождении нефтеносных пластов и при использовании её в буровом растворе. Высочайшую опасность для объектов природной среды представляют производственно-технологические отходы бурения, которые накапливаются и хранятся непосредственно на территории буровой. В своём составе они содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами, используемыми для приготовления и обработки буровых растворов. На 1 м^3 отходов приходится до 68 кг загрязняющей органики, не считая нефти и нефтепродуктов и загрязнителей минеральной природы.

В бурении различают два понятия – «выбуренная порода» и «шлам буровой». В процессе углубления скважины, в забое образуется выбуренная порода. При гидротранспорте промывочной жидкостью с забоя скважины на поверхность порода под воздействием техногенных факторов (например, смешения с буровым раствором) превращается в буровой шлам.

Бурение скважин осуществляется в осадочных отложениях, в которых наиболее распространёнными являются глинистые породы. Их доля составляет 65–80 %. Выбуренные частицы глинистых или скреплённых глинистым цементом породы в процессе гидротранспорта с забоя скважины на поверхность пропитываются фильтратом промывочной жидкости и набухают. Продолжительность нахождения частиц породы в промывочной жидкости с глубиной скважины возрастает и может достигать нескольких часов. Чем дольше они находятся в промывочной жидкости, тем сильнее их набухание. Происходит адгезионное присоединение к частицам твёрдой фазы частиц преимущественно коллоидных размеров из промывочной жидкости.

На изменение физико-химических свойств частиц выбуренной породы при превращении их в буровой шлам влияет пропитка дисперсионной средой промывочной жидкости. Поры и трещины частиц породы заполняются дисперсионной средой промывочной жидкости, поверхность глинистых частиц модифицируется, на внешней и внутренней поверхности частиц выбуренной породы адсорбируются вещества различной природы из компонентного состава промывочной жидкости.

Минералогический состав бурового шлама определяется литологическим составом разбуриваемых пород и может существенно изменяться по мере углубления скважины. Химический состав бурового шлама зависит как от его минерального состава, так и свойств промывочной жидкости. Гранулометрический состав бурового шлама определяется типом и диаметром породоразрушающего инструмента, механическими свойствами породы, режимом бурения, свойствами промывочной жидкости, эффективностью её очистки и изменяется в широких пределах.

Шлам буровой – преимущественно твёрдый отход бурения, вместе с выбуренной породой включает все химические соединения, которые используются для приготовления буровых растворов. Его потенциальное загрязняющее действие на окружающую среду в основном обусловлено токсичными, большей частью малоопасными свойствами компонентов бурового раствора, как правило, имеющими IV класс опасности пластовыми флюидами и в меньшей степени выбуренной породой, которая и составляет основную массу отхода. Наибольшее потенциальное воздействие на окружающую среду могут оказывать содержащиеся в шламе хлориды и сульфаты, меньше нефтепродукты, ещё меньше другие загрязняющие вещества. Незначительное общее загрязнение нефтепродуктами отходов бурения, в том числе, твёрдой фазы отходов бурения происходит при прохождении скважин наклонно-горизонтальных участков непосредственно в теле нефтеносного пласта и в среднем составляет около 200 мг/кг.

Шлам буровой представляет собой текучую пастообразную массу, тёмно-серого с металлическим оттенком цвета, маслянистую на ощупь и имеющий смешанный запах. Плотность бурового шлама определяется плотностью бурового раствора, выбуренной породы и влажностью.

Брутто-состав бурового шлама: выбуренная порода – 75–85 %; органические вещества – 5–10 %; водорастворимые соли – 5-10 %; утяжелители и бентониты – 5–10 %.

Основной компонент буровых шламов – выбуренная порода состоит из глинистых частиц и в меньшей степени песка, которые определяют его механические свойства. При подсыхании (около 20 % влажности) шлам представляет собой твёрдые прочные куски. При дальнейшем высыхании куски растрескиваются и рассыпаются. Увлажнение приводит к быстрому размягчению кусков или порошка и переходу массы в вязкопластичное, а далее текучее состояние.

Гранулометрический состав, в котором подавляющая часть частиц (92–96 % весовых) имеют размеры частиц от 10 до 500 мкм, причём более крупные соответствуют выбуренным породам, а мелкие – бентонитам. Кривая распределения частиц по размерам имеет два максимума. Один максимум приходится на частицы размером 20–30 мкм другой на 200–300 мкм. Показатель pH, как правило, соответствует щелочной среде и составляет 8,5–10,5. Буровой шлам, поступающий на переработку для улучшения (восстановления) физико-химической структуры грунтов и безопасности для окружающей природной среды, должен отвечать следующим исходным или технологически приемлемым параметрам и характеристикам на входе (входной контроль) в производственный процесс, независимо от основного способа бурения или их сочетания между собой (амбарное бурение, с использованием временных шламонакопителей или безамбарный способ бурения), принятого на нефтегазовом месторождении компании-недропользователя.

Для решения задач утилизации ОБР и шлама бурения важное значение имеет их классификация по определенным качественным и количественным признакам. Наиболее существенными признаками являются:

- агрегатное состояние;
- компонентный состав;
- физико-химические свойства.

По агрегатному состоянию данные отходы могут быть систематизированы как жидкие (текучие), полужидкие (пастообразные) и твёрдые. При этом основным признаком их отнесения к тому или иному виду в данной систематизации является содержание твёрдой и жидкой фаз. Так, при содержании твёрдой фазы до 35 % отходы сохраняют свою подвижность и текучесть и относятся к жидким отходам (ОБР). При содержании твёрдой фазы от 35 до 85 % отходы имеют пастообразный вид и относятся к полужидким (это ОБР с буровым шламом). И, наконец, при содержании жидкости в составе отходов менее 15 % их следует отнести к категории твёрдых отходов (выбуренная порода или буровой шлам).

По компонентному составу отходы бурения следует систематизировать как глинистые, карбонатные, галоидно-сульфатные. Эта систематизация в основном относится к твёрдым и полужидким отходам. К глинистым относятся отходы, твёрдая фаза которых представлена породами глинистой фракции (глины, аргиллиты, мергели). Карбонатные – это отходы, твёрдая фаза которых состоит преимущественно из карбонатных пород (известняки, доломиты). Галоидно-сульфатные отходы содержат твёрдую фазу, состоящую в основном из каменной соли, гипса и ангидрита. Такая систематизация позволяет оценивать пригодность этих отходов в качестве вторичного сырья при их утилизации.

При бурении скважин задача очистки шламов от экологически опасных буровых отходов является наиболее актуальной.

Наибольшую опасность для окружающей среды представляют жидкие отходы бурения (главным образом, БСВ), так как они являются самым подвижным и легко аккумулирующимся загрязнителем отходом. Вместе с тем как сырьё для регенерации из них активных компонентов буровые сточные воды являются «тощими» и представляют собой разбавленный раствор вредного вещества с концентрацией, как правило, до 0,1–1,0 % и за редким исключением до 2,5 %. Требуемая глубина извлечения из БСВ загрязнителей составляет 0,01–0,03 % от определяемого нормативами экологически безопасного уровня как для сброса, так и для утилизации в технологическом цикле буровой. Как видно, система обезвреживания БСВ относится к технологии, более сложной, трудоёмкой, энергоёмкой и дорогостоящей, чем обычная технология. Полная утилизация более концентрированных суспензий (ОБР) или шламовых масс путём регенерации и извлечения из них ценных компонентов (утяжелителя, глинопорошка, отдельных химреагентов и т.д.) в промысловых условиях в настоящее время также экономически невыгодна из-за сложности и громоздкости технологических процессов. Буровые же установки на сегодняшний день специальной техникой для решения указанных задач не оснащены.

Как правило, такие жидкости имеют углеводородную основу, а добавляемые в них компоненты – большую подвижность при попадании в воду и почву (ПАВ, дизельное топливо и др.), а также в процессе бурения при прохождении продуктивного горизонта БШ пропитывается нефтью. Твёрдые отходы, образующиеся при бурении и добыче, включают в себя:

- твёрдую фазу буровых растворов;
- буровой шлам;
- грунт, загрязнённый случайными разливами нефти.

Загрязняющие свойства буровых растворов достаточно существенны в связи с содержанием в них, в первую очередь, органических компонентов и солей, токсичных для биоты. ОБР характеризуется следующим фазовым составом (в % от объёма раствора):

- вода – 75–90 (представляющая собой добываемую совместно с нефтью пластовую воду, разбавленную атмосферными осадками);
- твёрдая фаза – 11–25;
- нефть и нефтепродукты – 7–14.

ХПК такого раствора колеблется в пределах 1000–8000 мг/л, минерализация его водной фазы 1,5–3,0 г/л, pH 7,8–8,2.

Обустройство буровых шламовых амбаров

Подготовка территории земельного участка к производству работ осуществляется как на территории шламового амбара, так и на примыкающей / прилегающей к шламовому амбару и кустовой площадке территории, в зоне временного отвода земель.

Шламовый амбар – основной объект размещения отходов бурения, выполненный в виде земляного котлована и предназначенный для сбора буровых отходов (шлам буровой, отработанный буровой раствор, буровые сточные воды). Размеры и объём шламовых амбаров варьирует и в основном зависит от количества разбуриваемых скважин на кустовой площадке.

Объём выбуренной породы из одной скважины равен объёму ствола скважины. При проектировании объём бурового шлама принято принимать больше объёма выбуренной породы на 20 %.

Можно выделить четыре фактора, обусловливающих увеличение объёма бурового шлама по сравнению с выбуренной породой:

- разуплотнение частиц шлама в результате снижения действия на них внешнего давления;
- образование и расширение трещин;
- набухание глинистых частиц, слагающих шлам;
- адгезионное налипание на поверхность шлама частиц коллоидных размеров из промывочной жидкости.

Переработка отходов выполняется в шламовых амбарах с предварительной откачанной жидкой фазой – эмульсией сточных вод с выбуренной породой при бурении эксплуатационных скважин. Допускается наличие остатков жидкой фазы отходов бурения в количестве, не превышающем 5 % от объёма бурового шлама.

В шламовом амбаре с предварительно откачанной жидкой фазой отходов бурения – эмульсией сточных вод с выбуренной породой при бурении эксплуатационных скважин – производится разбиение площади шламового амбара на технологические ячейки разрезающими полосами для удобства перемещения техники и производства работ.

Разбиение на ячейки производится способом поперечной отсыпки песчаных разрезающих полос шириной в 4–6 метров до уровня (почти) дневной поверхности, территории примыкающей к шламовому амбару.

Отсыпаемые разрезающие полосы должны образовывать ячейки, где расстояние между срединными линиями разрезающих полос должно составлять около 14,0 м, с целью технологического удобства проведения работ (для возможности выемки и перемешивания) экскаватором со стандартной стрелой исходного сырья и вносимых расходных материалов (песок) на всю глубину и в любой точке ячейки (рис. 1).

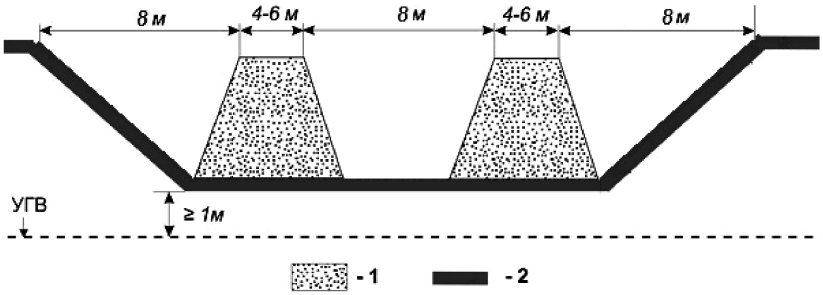


Рисунок 1 – Схема (в разрезе) расположения разрезающих полос в шламовом амбаре или временном шламонакопителе при переработке отходов бурения: 1 – грунт; 2 – гидроизоляция; УГВ – уровень грунтовых вод

Таким образом, расстояние между бортом шламового амбара и разрезающей полосой или между двумя разрезающими полосами должно составлять 8 м. Разрезающие полосы строятся из имеющегося на месте производства работ песчаного (супесчаного) грунта или из привозного карьерного песка. Для производства данного вида работ применяются экскаваторы, самосвалы, бульдозер.

Устройство разрезающих полос в шламовом амбаре выполняется методом вытеснения твёрдой фазы отходов бурения надвигаемым грунтом, и во избежание образования прослойки шлама в разрезающей полосе, лопата экскаватора с грунтом одновременно отодвигает буровой шлам и высыпает на освобождающееся место грунт.

При выравнивании разрезающей полосы в шламовом амбаре работа может производиться также и бульдозером. Для устройства разрезающих полос используется привозной минеральный грунт – песок, добываемый гидронамывным или сухоройным способами, из карьеров, специально отведённых для строительства месторождений компанией-недропользователем, разработку карьеров выполняет, как правило, одно из подрядных специализированных предприятий.

Снимаются временные ограждения вокруг шламового амбара для беспрепятственного доступа к нему техники, все неиспользованные строительные материалы вывозятся и передаются предприятиям-владельцам или специализированным предприятиям. Укрепляется или восстанавливается природоохранная обваловка вокруг производственной (технологической) площадки или кустовой площадки, если такая необходимость была выявлена при проведении инженерно-экологических изысканий.

В качестве грунтов используются карьерные минеральные грунты. Грунт завозится на участки автосамосвалами и сгружается поблизости от участка проведения укрепительных работ. Укрепление насыпи обвалования осуществляется бульдозером и/или экскаватором.

Затем выделяются и планируются необходимые технологические площадки для установки оборудования, хранения песка, размещения временного хозяйственного блока, межсменных стоянок техники.

Технологии обращения с буровыми отходами

На современном этапе нефтедобыча сопровождается образованием бурового шлама. Его утилизация может осуществляться в трёх направлениях: захоронение, обезвреживание и использование буровых шламов, каждое из которых характеризуется положительными и отрицательными сторонами. Эти направления утилизации и являются альтернативными вариантами обращения с буровыми шламами и рассматриваются ниже.

Каждый из альтернативных способов обращения с буровыми шламами имеет свои положительные и отрицательные стороны.

Нулевым вариантом обращения с буровыми шламами является оставление отходов в объектах размещения отходов, обустроенном в виде шламового амбара на кустовой площадке. Отказ от нефтедобывающей деятельности не рассматривается, поскольку нефтегазовая промышленность является одним из основных источников пополнения бюджета Российской Федерации. Рост добычи углеводородного сырья обеспечивается интенсивным развитием и увеличением объёмов бурения.

1 Захоронение буровых шламов в буровых шламовых амбарах

Захоронение отходов – изоляция отходов, не подлежащих дальнейшему использованию, в специальных хранилищах в целях предотвращения попадания вредных веществ в окружающую среду.

Оставление бурового шлама в буровом шламовом амбаре является самым простым способом обращения с отходом и не требует каких-либо материальных затрат, в т.ч. на приобретение оборудования.

В процессе бурения нефтедобывающих, разведочных, поисковых скважин образуются отходы бурения, которые выносятся на дневную поверхность из скважины и размещаются в объекте размещения отходов – в буровом шламовом амбаре, обустраиваемыми в соответствии с проектной документацией, разработанной и утверждённой в установленном порядке.

Шламовые амбары заполняются отходами бурения: нефтешламами, нефтью жидкой, битуминизированной нефтью, буровыми и тампонажными растворами, буровыми сточными водами и шламом, пластовыми водами, продуктами испытания скважин, материалами для приготовления и химической обработки буровых и тампонажных растворов, ГСМ, ливневыми сточными водами. Процентное соотношение между этими компонентами может быть самое разнообразное в зависимости от геологических условий, технического состояния оборудования, культуры производства и т.д.

Буровой шлам размещается в обустроенные объекты размещения отходов – шламовые амбары.

Наиболее распространённый способ восстановления природной среды после завершения срока эксплуатации шламового амбара заключается в следующем. Амбары освобождают от жидкой фазы, которую направляют в систему сбора и подготовки нефти с последующим использованием её в системе поддержания пластового давления. Оставшийся шлам засыпают минеральным грунтом. Описанный способ ликвидации шламовых амбаров имеет ряд недостатков, одним из которых является возможность содержания в буровом шламе достаточно высоких концентраций углеводородов, АПАВ, легкорастворимых солей и других токсичных веществ.

Выводы об эффективности применения захоронения буровых шламов:

1) существует риск поступления загрязняющих веществ из бурового шлама в сопредельные среды;

2) неблагоприятные водно-физические свойства буровых шламов обуславливают механическую неустойчивость поверхности, на которой они захоронены без предварительной обработки, поэтому земельный участок не может быть использован по основному целевому назначению.

2 Обезвреживание буровых шламов с последующим захоронением в буровом шламовом амбаре обезвреженных отходов

Одним из способов утилизации бурового шлама, получающих распространение, является их обезвреживание.

Обезвреживание отходов – обработка отходов, в том числе сжигание и обеззараживание отходов на специализированных установках, в целях предотвращения вредного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду.

Целью обезвреживания отходов является снижение их опасных свойств и (или) сокращение объёма отходов.

Сегодня обезвреживание опасных отходов можно провести термическими, физико-химическими, химическими и другими способами.

Существует несколько способов обезвреживания бурового шлама, каждый из которых может эффективно применяться в зависимости от условий и предпосылок, существующих на нефтедобывающем предприятии.

1. Термический способ обезвреживания бурового шлама

Термический способ обезвреживания бурового шлама заключается в сжигании шлама в специальном технологическом оборудование (печах) с последующим получением вторичных отходов. В целях полного разложения нежелательных газов горения в печах прокаливания (сжигания) необходимо использование высоких температур (порядка 850–2200 °С). Альтернативным решением термического способа обезвреживания бурового шлама является сжигание отхода в температурном интервале не выше 100 °С, при котором происходит конденсирование нефтяных фракций с последующим их сбором для использования в качестве энергетического ресурса.

Термические технологии обезвреживания отходов внедряются в производственные сферы, связанные с обращением с отходами. Термическое обезвреживание бурового шлама требует наличия дорогостоящего оборудования, особенно если дело касается зарубежных моделей. На оборудование по термическому обезвреживанию бурового шлама должна быть соответствующая разреши-

тельная документация, а также должно быть получено разрешение на выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Анализ имеющихся установок по термическому обезвреживанию бурового шлама показал, что в результате термической обработки основными вторичными отходами являются: инертный отход (песок, «инертный грунт», зола и т.п.), вода, жидкие нефтепродукты, а также продукты сжигания нефтяных фракций, выделяющиеся в атмосферный воздух. Образующиеся вторичный твёрдый продукт сжигания – «инертный отход» в химическом составе может содержать тяжёлые металлы, что требует:

1) наличие оборудования и технологий на их извлечение;

2) дополнительных материальных затрат на их извлечения или ограничения на использование образующегося отхода.

Газообразные продукты сжигания нефтяных фракций также могут содержать в своём составе тяжёлые металлы, что требует наличия газоочистного оборудования.

2. Химическое обезвреживание бурового шлама

Химическое обезвреживание бурового шлама основывается на внесение химических реагентов, реакционные свойства которых позволяют снизить опасные свойства бурового шлама.

В основе наиболее распространённых технологических решений химического обезвреживания бурового шлама лежит промывка массы бурового шлама с применением поверхностно-активных веществ с последующей очисткой жидкости от нефтесодержащих веществ и утилизации вод в непродуктивные горизонты недр. Для отмывки бурового шлама от нефти используют холодную или горячую воду или воду со специальными добавками. Данный метод применяется для быстрой очистки недавно образовавшегося загрязнения или очистки глубинных слоёв бурового шлама от загрязнения нефти любой давности.

Одним из методов, обеспечивающих диспергирование нефти и улучшающих контакт нефтеокисляющих микроорганизмов с поллютантом, является внесение в буровой шлам растворов технических моющих средств (ТМС). Почвенные бактерии, главным образом, обитают в водной фазе, и ТМС, вызывая диспергирование углеводородов нефти, обеспечивают наибольшую площадь поверхности соприкосновения на единицу массы и соответственно более высокую активность микроорганизмов-деструкторов нефти. Кроме того, обработка нефтезагрязнённого бурового шлама ТМС способствует снижению их гидрофобности.

Эффективность обезвреживания массы бурового шлама промывкой с использованием ПАВ и ТМС с последующей очисткой жидкости от нефтесодержащих веществ и утилизации вод в непродуктивные горизонты недр очень низка.

Буровые шламы размещаются в буровых шламовых амбарах, представляющих собой котлован глубиной от 2 до 6 м. В связи с большой мощностью залегания бурового шлама в глубину представляется очень трудным и малоэффективным промывка бурового шлама с использование химических реагентов: затруднено перемешивание и проникновение реагентов вглубь. В этом случае процедура химического обезвреживания требует многократной химической обработки, длительного времени для получения положительных результатов обезвреживания токсичных компонентов бурового шлама.

Применение технологии химического обезвреживания сопряжено также с образованием отходов, представленных промывными водами из шламового амбара, содержащими нефтепродукты, ПАВ, технические моющие средства. Для утилизации жидкого отхода необходимо наличие скважин для закачки откачанной жидкости и разрешающие документы.

3. Физико-химическое обезвреживание бурового шлама

Одним из распространённых способов обезвреживания бурового шлама является физико-химический способ, в основе которого лежит процесс солидификации (отверждения) отхода. Обезвреживание шлама проводится путём смешения в определенных пропорциях с сорбентом и цементом. В результате такой обработки присутствующие в шламе органические вещества связываются введёнными сорбентами. При этом катионы тяжёлых металлов, содержащиеся в шламе, переходят в состав труднорастворимых гидроксидов. Последующее отверждение обезвреженных отходов, протекающее в результате процессов гидратации введённого в систему цемента, приводит к ещё более прочному связыванию нейтрализованных токсичных соединений и предотвращению последующего их растворения при воздействии окружающей среды.

4. Биологическое обезвреживание бурового шлама

Биологический метод заключается во внесении биопрепаратов, содержащих микроорганизмы, под действием которых углеводороды нефти и нефтепродуктов окисляются до экологически нейтральных соединений. Биопрепарат может представлять собой сухую или растворенную форму в зависимости от типа препарата.

Биологические методы основаны:

- на стимулирующем действии аборигенных почвенных микроорганизмов за счёт внесения в почву питательных, кислородсодержащих и/или других компонентов, которые обычно добавляют в почву путём распыления их водных растворов или путём запашки;
- на использовании биопрепаратов, содержащих ассоциацию специфичных бактериальных культур и интенсификации их жизнедеятельности.

Выводы об эффективности обезвреживания буровых шламов:

- образование обезвреженного отхода, который не может быть нигде применён;
- отсутствие технической документации на процесс обезвреживания, разработанной и утвержденной в установленном законодательством Российской Федерации порядке;
- высокая ресурсоёмкость и стоимость;
- образование вторичных отходов.

Буровые шламы размещены в глубоких котлованах в условиях большой обводнённости, отсутствия доступа кислорода, микроорганизмов, в т.ч. нефтеокисляющих, что не позволяет эффективно использовать механизмы деградации нефтепродуктов до экологически безвредных веществ с помощью микроорганизмов. Внесение биопрепаратов на большую глубину (1–5 м) приведёт к их гибели или их замедленной активности, а, следовательно, не будет происходить биодеградации нефтепродуктов, особенно в глубинных горизонтах шлама. Выемка же бурового шлама из шламового амбара на площадку для дальнейшего его обезвреживания биологическими методами является затратным мероприятием, требующим организации объекта размещения отхода, а, следовательно, получения разрешительной документации на этот объект в соответствии с действующими нормативными правовыми документами в области обращения с отходами. Кроме того, период биологической активности биопрепаратов ограничивается температурным режимом региона. Поэтому использование биологических методов является нецелесообразным в отношении бурового шлама, размещённого в шламовых амбарах.

3 Использование буровых шламов (переработка буровых шламов в продукцию различного назначения)

Использование отходов – применение отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг или для получения энергии.

Использование отходов – деятельность, связанная с утилизацией отходов, в том числе и отходов, появляющихся на последней стадии жизненного цикла любого объекта, направленная на производство вторичной товарной продукции, выполнение работ (услуг) или получение энергии с учётом материало- и энергосбережения, требований экологии и безопасности.

Использование буровых шламов представляет собой их переработку, ориентированную на получение вторичной продукции – грунтов, которые могут использоваться:

1) для строительства;
2) в качестве плодородного грунта.

На практике методы переработки бурового шлама комбинируются, в их основе лежат методы обработки бурового шлама, используемые и при обезвреживании, на основе чего и создаются специальные технологии получения конечного продукта утилизации. Наиболее часто используется технология солидификации, обеспечивающая возможность обезвреживания бурового шлама. При этом очищенный буровой шлам смешивается в определённых пропорциях со специальным сорбентом и цементом. В результате оставшиеся в шламе токсичные вещества связываются сорбентом и в процессе цементирования становятся нерастворимыми при любых воздействиях окружающей среды. В целом методы переработки бурового шлама позволяют широко использовать его в строительстве. Перечень материалов, для изготовления которых возможно использовать буровой шлам, следующий:

- мелкоразмерные строительные изделия (бордюры, тротуарная плитка, шлакоблоки);
- связующие смеси, используемые для устройства оснований автодорог;
- гранулированный заполнитель, используемый при производстве бетона.

Рассмотрим технологические решения переработки бурового шлама, получившие широкое применение.

1. Переработка бурового шлама в буролитовую смесь

Технология переработки (использования) буровых шламов в буролитовую смесь непосредственно в шламовых амбарах на территории кустовых площадок. Для переработки используются буровые шламы 4–5 класса опасности. Переработка бурового шлама запроектирована непосредственно в шламовых амбарах на территории кустовых площадок.

Для переработки (использования) бурового шлама в буролитовую смесь используются следующие компоненты:

- буровой шлам 35–70 %;
- цемент марки 400 в количестве 10–20 % от веса бурового шлама;
- песок в количестве 10–20 % от объёма бурового шлама;
- карбомидный пеноизол 10–25 % от объёма бурового шлама.

В зимнее время при низких температурах воздуха, при необходимости производится добавка хлористого кальция в количестве 2 % от веса бурового шлама.

Соотношение компонентов зависит от степени влажности исходного бурового шлама. При добавлении ингредиентов в буровой шлам происходит увеличение массы без изменения объёма.

Буролитовая смесь предназначена для укрепления откосов дорог, обваловок кустов, отсыпки оснований кустовых площадок и рекультивации шламовых амбаров.

Однако по сей день не прекращаются судебные процессы по вопросам правомерности использования буролита в качестве строительного материала. Приказом Ростехнадзора № 456 от 4 июня

2010 года признано, что буролитовая смесь – экологически опасный материал. Окончательное направление использования буролитовой смеси уточняется с Заказчиком и согласуется с природоохранными органами.

2. Переработка бурового шлама в грунт для рекультивации нарушенных земель и повышения плодородия почв

Переработка бурового шлама в грунт для рекультивации и повышения плодородия представляет собой процесс перемешивания бурового шлама с торфом в заданных соотношениях. Для производства грунта используются все виды торфа с массовой долей влаги не более 60 %. В качестве структурирующих добавок используется мел, мука доломитовая, известь-пушонка, доломитовая глина, подобные материалы. В качестве добавки, повышающей плодородие грунта, используются гуминовые кислоты, получаемые химической обработкой торфа. Соотношение буровой шлам / песок / торф варьируется в пределах 1 / 0,3–1 / 1–2 соответственно.

3. Переработка бурового шлама в смеси грунтошламовые

Смеси грунтошламовые также получаются путём перемешивания бурового шлама с торфом. Применение смеси грунтошламовой, приготовленной на основе отходов бурения, допускается при подтверждении класса опасности бурового шлама (IV или III) и смеси (IV или V) на основе биотестирования.

Смесь грунтошламовая представляет собой однородную грунтоподобную смесь от текучепластичной до рыхлой консистенции в зависимости от влагосодержания исходного сырья. Влажность свежеприготовленной смеси должна находиться в пределах 40–70 %.

Технологии переработки бурового шлама в продукцию получили распространение как направление утилизации буровых шламов. Основные технологические решения переработки бурового шлама ориентированы на получение продукции, используемой в качестве строительного материала: для укрепления откосов внутрипромысловых дорог, откосов кустовых площадок.

Одной из распространённых технологий переработки бурового шлама в продукцию является использование солидификации с образованием, например, продукции «буролитовая смесь». Использование технологии отверждения направлено на устранение негативных влияний токсичных компонентов бурового шлама путём их специальными сорбирующими добавками. Такой добавкой, например, служит карбамидный пеноизол, который используется при переработке бурого шлама для впитывания воды и перевода загрязняющих веществ в неподвижное состояние. В некоторых европейских странах, например, в Великобритании, использование карбамидного пенопласта допускается при соблюдении строгих правил безопасности обращения с токсичными строительными материалами. Нарушение технологии применения материала может приводить к резко отрицательному результату. Причиной потенциальной опасности является избыток формальдегида, выделяющийся при полимеризации карбамидно-формальдегидного пенопласта, что создаёт возможные риски, связанные в негативным воздействием на компоненты окружающей среды.

4 Критерии выбора технологии переработки буровых отходов

Экологическое обоснование техники, технологии, материалов подготавливается при сертификации и разработке проектной документации с целью определения характера и уровня воздействия на окружающую среду, применяемых техники и технологии, а также используемых в производстве материалов и веществ, на которые отсутствуют ГОСТ и должно предусматривать:

1) ресурсоёмкость и ресурсосберегаемость технологий;

2) технические показатели, характеризующие уровень воздействия на окружающую природную среду продукции, применяемых материалов;

3) принципы и схемы технологических процессов;

4) данные о соответствии технологий существующим требованиям малоотходности и безотходности конкретных технологических процессов;

5) данные об аварийности технологических схем и отдельных производств при использовании конкретных видов ресурсов (энергетических, природных) и материалов;

6) удельные показатели потребления природных ресурсов на единицу выпускаемой продукции;

7) обоснованные выводы по способам утилизации или ликвидации продукции после отработки;

8) обоснованные выводы по оценке воздействия на окружающую среду применяемых технических средств и технологий, а также используемых материалов и получаемой продукции;

9) средства и методы контроля для оценки воздействия на окружающую среду технологий, планируемых к реализации.

10) характеристику уровней шума, вибрации, электромагнитного и ионизирующего излучений, их соответствия ПДУ;

11) оценку эффективности мероприятий по предупреждению аварийных ситуаций в конкретных природных условиях при применении рекомендуемых технологий;

12) оценку экологической безопасности ликвидации техники и предлагаемых технологий (при необходимости).

Литература:

1. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин: учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
2. Бухгалтер Э.Б. Экология нефтегазового комплекса: в 2 т. : учебное пособие / под общ. ред. А.И. Владимирова и В.В. Ремизова. – М. : ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2003. – Т. 1–2.
3. Третьяк А.Я., Савенок О.В., Швец В.В. Охрана труда и техника безопасности при бурении и эксплуатации нефтегазовых скважин : учебное пособие. – Новочеркасск : Лик, 2016. – 290 с.
4. Разрушение эмульсионного нефтешлама / А.Д. Ага-заде [и др.] // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 38–40.
5. Поварова Л.В. Анализ методов очистки нефтесодержащих сточных вод // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 1. – С. 189–205.
6. Поварова Л.В. Экологические риски, связанные с эксплуатацией нефтяных месторождений // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 2. – С. 112–122.
7. Поварова Л.В. Рациональное использование производственных сточных вод // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции (17–19 сентября 2018 года, Белгород). Секция 2. Очистка природных и сточных вод. – Белгород : Издательство Белгородского государственного технологического университета, 2018. – С. 160–167.
8. Поварова Л.В., Кусов Г.В. Нормативно-техническое регулирование экологической безопасности в нефтегазовой отрасли // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 4. – С. 195–216.
9. Поварова Л.В. Анализ применения биотехнологий для очистки различных загрязнений окружающей среды // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2019. – № 1. – С. 190–206.
10. Поварова Л.В. Влияние нефтяных загрязнений на окружающую среду и определение методов борьбы с ними // Вестник студенческой науки кафедры информационных систем и программирования. – 2019. – № 01. – URL : http://vsn.esrae.ru/pdf/2019/01/34.pdf
11. Поварова Л.В. Анализ экологических проблем современности и пути их решения // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2019. – № 3. – С. 120–142.
12. Разработка способа экологической реабилитации шламонакопителей нефтесодержащих отходов / Г.Г. Попова [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельная статья (специальный выпуск). – М. : Издательство «Горная книга», 2012. – 20 с.
13. Савенок О.В., Поварова Л.В., Березовский Д.А. Перспективы использования физико-химического и математического моделирования для разработки высокоэффективной комплексной технологии очистки и подготовки пластовых вод // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 66–71.
14. Янин И.М., Маркелова Н.Л. Проблема обевреживания нефтешламов // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 252–254.

References:

1. Ecology at construction of the oil and gas wells: educational similarity for students of higher educational institutions / A.I. Bulatov [et al.]. – Krasnodar : Enlightenment-South LLC, 2011. – 603 p.
2. Accountant E.B. Ecology of oil and gas complex: in 2 toms. : educational posobie / under general ed. A.I. Vladimirov and V.V. A.I. Vladimirova and V.V. Remizova. – M. : State Unitary Enterprise Publishing House «Oil and Gas» Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2003. – V. 1–2.
3. Tretyak A.Ya., Savenok O.V., Shvets V.V. Labour Protection and Safety Techniques in Drilling and Operation of Oil and Gas Wells : a Training Manual. – Novocherkassk : Leek, 2016. – 290 p.
4. Destruction of the oil-slime emulsion / A.D. Aga-zade [et al.] // Bulatov readings. – 2018. – V. 5. – P. 38–40.
5. Povarova L.V. Analysis of the oil-containing waste water treatment methods // Science. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2018. – № 1. – P. 189–205.
6. Povarova L.V. Ecological risks connected with the oil fields exploitation // Nauka. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2018. – № 2. – P. 112–122.
7. Povarova L.V. Rational use of the industrial waste waters // Actual questions of environment protection: collection of reports of All-Russian scientific and technical conference (17–19 September 2018, Belgorod). Section 2. Purification of natural and waste waters. – Belgorod : Belgorod State University of Technology Publishing House, 2018. – P. 160–167.
8. Povarova L.V., Kusov G.V. Normative and technical regulation of an ecological safety in oil and gas industry // Science. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2018. – № 4. – P. 195–216.
9. Povarova L.V. Analysis of biotechnologies application for purification of the various environment pollution // Science. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2019. – № 1. – P. 190–206.
10. Povarova L.V. Influence of the oil pollution on environment and determination of the methods of their control // Student Science Bulletin of the Information Systems and Programming Department. – 2019. – № 01. – URL : http://vsn.esrae.ru/pdf/2019/01/34.pdf
11. Povarova L.V. Analysis of the modern environmental problems and the ways of their solution // Science. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin). – 2019. – № 3. – P. 120–142.
12. Development of the method of the ecological rehabilitation of the oil waste sludge collectors / G.G. Popova [et al.] // Mountain information-analytical bulletin (scientific and technical journal). Separate article (special issue). – M. : Mining Publishing House «Gornaya Kniga» (Mountain Book), 2012. – 20 p.
13. Savenok O.V., Povarova L.V., Berezovsky D.A. Prospects of using of physical-chemical and mathematical modeling for development of highly effective complex technology of treatment and preparation of formation waters // Ecology and industry of Russia. – 2019. – V. 23. – № 3. – P. 66–71.
14. Yanin I.M., Markelova N.L. Problem of the oil sludge obvitization // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 4. – P. 252–254.

УДК 502.36 + 504.054 (073)

РАЗВИТИЕ И СТАНОВЛЕНИЕ НАУЧНОЙ ПАРАДИГМЫ «ЭКОЛОГИЯ» В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

●●●●●

DEVELOPMENT AND ESTABLISHMENT OF THE SCIENTIFIC PARADIGM «ECOLOGY» IN THE OIL AND GAS COMPLEX

Поварова Лариса Валерьевна
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии
Кубанский государственный технологический университет
larispv08@gmail.com

Аннотация. В статье рассмотрена история экологии нефтегазового комплекса в форме отрасли научного знания и прикладное направление в экологии (на примере геоэкологического картографирования и экологической оценки в нефтегазовом комплексе). Прикладная экология – это разработка принципов и практических мер, направленных на охрану живой природы, как на видовом, так и экосистемном уровне; разработка принципов создания искусственных экосистем (агроэкосистемы, объекты аквакультуры и т.п.) и управления их функционированием, исследование влияния антропогенных факторов на экосистемы различных уровней с целью разработки экологически обоснованных норм воздействия хозяйственной деятельности человека на живую природу.

Ключевые слова: экология как отрасль научного знания; особенности развития экологии в нефтегазовом комплексе; формирование экологии как самостоятельной науки; развитие экологии нефтегазового комплекса как научной отрасли; практика экологической науки нефтегазового комплекса; экологическое картографирование; экологическая оценка.

Povarova Larisa Valeryevna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of
Chemistry Department,
Kuban state technological university
larispv08@gmail.com

Annotation. The article considers the history of the ecology of the oil and gas complex in the form of a branch of scientific knowledge and an applied direction in ecology (by the example of geoecological mapping and environmental assessment in the oil and gas complex). Applied ecology is the development of principles and practical measures aimed at protecting wildlife, both at the species and ecosystem levels; development of principles for creating artificial ecosystems (agroecosystems, aquaculture objects, etc.) and managing their functioning, study of the influence of anthropogenic factors on ecosystems of various levels in order to develop environmentally sound standards for the impact of human activities on wildlife.

Keywords: ecology as a branch of scientific knowledge; features of the development of ecology in the oil and gas complex; formation of ecology as an independent science; development of the ecology of the oil and gas complex as a scientific industry; practice of environmental science of the oil and gas complex; environmental mapping; environmental assessment.

Введение

Общеизвестно, что среди экологически неблагополучных отраслей отечественной промышленности ТЭК занимает едва ли не первое место. На его долю приходится свыше 40 % общих загрязнений окружающей среды. Предприятия ТЭК ежегодно нарушают около 30 тыс. га земель, при этом рекультивируют менее половины. Из этого объёма земель 43 % приходятся на долю нефтегазовой отрасли.

Нефтегазодобывающая отрасль – одна из самых экологически опасных отраслей хозяйствования. Она отличается большой землеёмкостью, значительной загрязняющей способностью, высокой взрыво- и пожароопасностью промышленных объектов. Химические реагенты, применяемые при бурении скважин, добыче и подготовке нефти, а также добываемые углеводороды и примеси к ним являются вредными веществами для растительного и животного мира, а также для человека. Нефтегазодобыча опасна повышенной аварийностью работ, т.к. основные производственные процессы происходят под высоким давлением. Промысловое оборудование и трубопроводные системы работают в агрессивных средах.

В статье рассматривается не только история экологии нефтегазового комплекса в форме отрасли научного знания, но и прикладное направление в экологии (на примере геоэкологического картографирования и экологической оценки в нефтегазовом комплексе). Прикладная экология – это разработка принципов и практических мер, направленных на охрану живой природы как на видовом, так и экосистемном уровне; разработка принципов создания искусственных экосистем (агроэкосистемы, объекты аквакультуры и т.п.) и управления их функционированием, исследование влияния антропогенных факторов на экосистемы различных уровней с целью разработки экологически обоснованных норм воздействия хозяйственной деятельности человека на живую природу.

Формирование экологии как самостоятельной науки

На формирование экологии в первую очередь оказали влияние работы, в которых изучался образ жизни организмов, а также зависимость их распространения и развития от различных факторов среды. Особенно велико было значение исследования географии распространения растений – с самого начала экологического по своей сущности. Швейцарский ботаник Огюстен Пирам Декандоль выделял (1832) даже науку «эпирреологию», изучающую взаимодействие растений и внешней среды.

В 1877 году немецким гидробиологом Карлом Августом Мёбиусом на основе изучения устричных банок Северного моря было обосновано представление о биоценозе как о глубоко закономерном сочетании организмов в определённых условиях среды. Биоценозы, или природные сообщества, обусловлены длительной историей приспособления видов друг к другу и к сходной экологической обстановке. Джоэл Асаф Аллен (1877) обнаружил ряд закономерностей в изменении пропорций тела и его выступающих частей и в окраске североамериканских млекопитающих и птиц в связи с географическим изменением климата. Йоханнесом Эугениусом Вармингом в книге «Ойкологическая география растений» (1895) было введено понятие о жизненной форме растений. Большую роль в развитии учения о растительных сообществах сыграли труды С.И. Коржинского и Н.К. Пачоского, назвавшего новую науку «фитосоциология», затем названа геоботаникой. Основные положения этой науки были разработаны в трудах Г.Ф. Морозова и В.Н. Сукачёва.

К середине XIX века больших успехов достигла агрохимия. Согласно «закону минимума», сформулированному немецким учёным Юстусом фон Либихом, в конкретных условиях не все питательные элементы почвы ограничивают урожай, а лишь содержащиеся в недостаточном для растений количестве. Претерпев некоторые уточнения, данный принцип стал позднее одним из ведущих при рассмотрении факторов, ограничивающих распространение или количественное развитие организмов.

В конце позапрошлого века В.В. Докучаевым (1846–1903 гг.) было создано учение о почве как «самостоятельном естественноисторическом теле, которое является результатом совокупной деятельности а) грунта, б) климата, в) растений и животных, г) возраста страны и отчасти д) рельефа» и сформулированы законы географического распространения почв. Работами В.Н. Сукачёва (1880–1967 гг.) были заложены основы новой научной дисциплины биогеоценологии, объектом которой стали, по меткому выражению Н.В. Тимофеева-Ресовского, «элементарные биохорологические (территориальные) единицы биосферы Земли …».

К началу XX столетия оформились экологические школы гидробиологов, ботаников, фитоценологов и зоологов. В каждой из этих школ развивались определённые направления экологической науки.

В Брюсселе (1910) на III Ботаническом конгрессе экология растений официально разделилась на экологию особей (аутэкологию) и экологию сообществ (синэкологию). Такое же деление было сделано и в экологии животных и в общей экологии.

В 30-е годы были выведены основные теоретические представления в области биоценологии: о границах и структуре биоценозов, степени устойчивости, возможности саморегуляции этих систем. В эти же годы появилась новая область экологической науки – популяционная экология. Её основоположником был Чарльз Сазерленд Элтон. В книге «Экология животных» (1927) он рассматривает не отдельный организм, а его популяцию. Центральными проблемами популяционной экологии стали проблемы внутривидовой организации и динамики численности. Развитию таких исследований способствовали запросы практики – острая необходимость разработки основ борьбы с вредителями и конкурентами в сельском и лесном хозяйствах, истощение запасов ряда ценных промысловых животных, открытие роли диких животных в распространении паразитов и возбудителей болезней человека и домашнего скота.

Особое значение в области экологических исследований имеет разработка учения о биосфере, осуществлённая В.И. Вернадским.

Моделирование динамики популяции становится более сложной задачей, если попытаться учесть реальные взаимоотношения между видами. С 20–30-х гг. XX века в экологию внедряются методы математической статистики и моделирования. Это впервые сделал американский учёный Альфред Джеймс Лотка в 1925 году, а в 1926 году независимо от него и более подробно – итальянский учёный Вито Вольтерра. В модели, известной сейчас как уравнение Лотка-Вольтерра, рассматривается взаимодействие двух популяций – хищника и жертвы. В 40–50-х гг. Т.А. Работнов, а в 60-х гг. А.А. Уранов разрабатывают учение о популяциях у растений. Позже аналогичные работы появляются и за рубежом.

В 50-х гг. формируется общая экология. Предпосылками для её развития послужили: достижения гидробиологии; осмысление большого фактического материала, накопленного экологией наземных животных и экологией растений; формулировка понятия экосистемы и биогеоценоза; широкое внедрение математических методов, системного подхода и представления об уровнях организации живой материи. В первых сводках по общей экологии (американские экологи Джон Кларк и Юджин Одум) много внимания уделяется рассмотрению экосистем.

В настоящее время экология представляет собой разветвлённую систему наук. Она делится на общую экологию и на частную.

Экологическое мышление становится необходимым для решения самых насущных прикладных задач нашей жизни. В международной сфере работают специальные комиссии ЮНЕСКО, ЮНЕП и другие организации, задачей которых является пропаганда и внедрение экологических подходов в разные сферы практической деятельности человека.

Можно согласиться с утверждением, что «экология – наука будущего, и возможно, само существование человека на нашей планете будет зависеть от её прогресса».

В конце прошлого века внимание политических деятелей разных стран было привлечено к экологическим проблемам благодаря работам Международного Института Жизни и выступлениям ряда крупных учёных, в частности, выдающегося океанолога Жак-Ив Кусто, экономиста-эколога Мориса Стронга, премьер-министра Норвегии Гру Харлем Брунтланн, возглавившей Комиссию ООН по окружающей среде и развитию (МКОСР). Исключительное значение имел доклад этой Комиссии «Наше общее будущее».

Конференция ООН по окружающей среде и развитию в Рио-де-Жанейро выдвинула экологические проблемы человечества на первое место в «повестке дня» XXI века. В качестве центральных идей КОСР-92 постулировала:

- неизбежность компромиссов и жертв, особенно со стороны развитых стран, на пути к более справедливому миру и устойчивому развитию;
- невозможность движения развивающихся стран по пути, которым пришли к своему благополучию развитые страны;
- необходимость перехода мирового сообщества на рельсы устойчивого долговременного развития;
- требование ко всем слоям общества во всех странах осознать безусловную необходимость такого перехода и всячески ему способствовать.

Конференция приняла несколько важных документов. Среди них:

- Декларация Рио по окружающей среде и развитию;
- Заявление о принципах глобального консенсуса по управлению, сохранению и устойчивому развитию всех видов лесов;
- Повестка дня на XXI век – документ, ориентированный на подготовку мирового сообщества к решению эколого-экономических и социально-экономических проблем близкого будущего.

Кроме того, в рамках Конференции были подготовлены Рамочная конвенция об изменении климата и Конвенция о биологическом разнообразии. Все документы КОСР-92 пронизывает концепция устойчивого развития.

Декларация Рио призывает все государства принять ответственность за все формы деятельности, наносящие ущерб окружающей среде в других странах, информировать другие страны о потенциально возможных и совершившихся техногенных и природных катастрофах, наращивать эффективность природоохранного законодательства, не допускать перенесения на территорию других государств источников экологической опасности.

В документах КОСР-92 обращается внимание на обязанность государств исключить из своей практики моделей производства и потребления, не способствующих устойчивому развитию, а также на то, что разные государства в разной степени ответственны за исчерпание планетарных ресурсов и загрязнение среды. За этим стоит признание того факта, что развитые страны сначала достигли высокого экономического уровня за счёт безоглядной эксплуатации как собственных, так и принадлежащих другим странам природных ресурсов, и только затем привлекли накопленный капитал для улучшения охраны окружающей среды. Этот путь сейчас уже неприемлем ни для развивающихся стран, ни для человечества в целом, так как глобальный ресурс устойчивости окружающей среды находится у критического уровня.

Развитие экологии нефтегазового комплекса как научной отрасли

Нефтегазовая отрасль является одной из самых грязных и расточительных в экологическом отношении. Нефтегазовые загрязнения имеют глобальный масштаб и быстро нарастают, создавая реальную угрозу людям и природным экосистемам.

Вместе с тем, современная нефтегазовая деятельность определяет состояние и развитие современной цивилизации в энергетическом аспекте, который является важнейшим для всех сфер деятельности человечества, влияет на общую экономическую ситуацию и геополитику в России и мире.

Нефтегазовая отрасль, в значительной мере организованная в крупные национальные и транснациональные корпорации, имеет мощную разветвлённую инфраструктуру с огромным количеством сложных и потенциально опасных объектов, в том числе – тысячекилометровые трубопроводные системы, по которым транспортируются нефть и газ.

При разработке нефтяных и газовых месторождений большое значение имеют охрана окружающей среды, рациональное использование ресурсов, бережное отношение к воздушной среде. Многолетняя разработка и добыча нефтяных месторождений истощили почвенный покров, ухудшили экологическую обстановку. Однако такая ситуация сложилась не сразу, и вопросы охраны окружающей среды одинаково актуальны и для других государств. Экологические проблемы возникли не сегодня, они имеют и свои исторические корни. Одними из главных источников загрязнения, безусловно, являются нефть и нефтепродукты.

По морю нефть и нефтепродукты впервые транспортировались тем же способом, что и минеральные масла, т.е. в бочках. Джонас Хенвей ещё в 1754 году в своей книге «Описание путешествий из Лондона через Россию в Персию и обратно» высказывал своё возмущение относительно утечки нефти в Каспийском море из деревянных нефтяных барок.

В сентябре 1886 года в Дрездене (Германия) состоялось первое международное совещание, посвящённое разработке общих стандартов на методы испытаний материалов. Эта дата стала днём рождения международной стандартизации, которая интенсивно развивается в интересах всего мирового сообщества. Затем в 1926 году координатором работ по международной стандартизации выступила Международная федерация национальных организаций по стандартизации (ISA), проработавшая до начала Второй мировой войны. В 1946 году 25 стран основали Международную организацию по стандартизации (ИСО).

Проблемы совершенствования управления природными ресурсами особенно актуальны в процессе формирования рыночных отношений. В советский период доходы рентного характера, возникавшие в природоэксплуатирующем секторе, изымались путём поддержания стабильных цен, централизованного распределения ресурсов и конечных продуктов, а также монополии внешней торговли.

История нефтегазовой отрасли активно исследуется, в том числе охватывается период от её зарождения. Примером является небольшая историческая работа «Начала газового дела» (Джафаров, 1999). В ней, в частности, приведены основные даты и события из истории газового дела, которые характеризуют инновации, приведшие к важным изменениям экологического режима, например: «1864 г. В США запатентована обратная закачка попутного газа для повышения нефтеотдачи пласта».

На основе экологического анализа событий, связанных с развитием отрасли, можно создать её систематизированную экоисторию, которая будет включать описание «эконегатива» – загрязнений и других экопроблем в сочетании и балансе с «экопозитивом» – экоинновациями и внедрением экотехники и экотехнологий.

Однако экологическая интерпретация истории отрасли и специальные исследования по экоистории пока отсутствуют, за исключением работ по периоду новейшей истории, появившихся в последние годы.

Среди работ, посвящённых новейшей нефтегазовой экологии, в контексте экологической истории техники следует особо выделить 4 отечественных работы: 1) «Экология. Нефть и газ» (Гриценко А.И., Акопова Г.С., Максимов В.М., 1997); 2) «Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия» (Гольберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., 2001); 3) «Экология переработки углеводородных систем» (Абросимов А.А., 2002); 4) «Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин» (Булатов А.И., Волощенко Е.Ю., Кусов Г.В., Савенок О.В., 2011).

Аналогично ситуации в автотранспортной отрасли, нефтегазовая отрасль, сознавая экологические проблемы в условиях жёсткой конкурентной борьбы за рынки сбыта, активно участвует в процессе экологизации. Примером являются новые технологии обеспечения экобезопасности, исследования экологического баланса, эколого-экономические расчёты для жизненного цикла различных технических объектов.

Успешная реализация любых компромиссных решений может быть достигнута только путём формирования и соблюдения ограничительных мер, определяющих:

1) содержание;
2) условия разумного использования природных ресурсов;
3) экологическую безопасность принимаемых решений.

Рассматривая мировые тенденции и российские проблемы, следует сказать, что осознание значимости возможных последствий бесконтрольного природопользования нашло отражение в выводах Конференции ООН по окружающей среде и развитию, состоявшейся в 1992 году в Рио-де-Жанейро. На этом форуме было отмечено, что прежняя модель социально-экономического развития себя исчерпала и достижение нового, более высокого уровня жизни для всех народов возможно только при условии исключения тех негативных факторов, которые не соответствуют модели устойчивого развития.

Действительно, потребление в развитых странах мира увеличивается в геометрической прогрессии. Например, топливно-энергетических ресурсов за последние 25–30 лет на планете использовано столько же, сколько за всю предыдущую историю человечества, причём примерно три четверти из них приходятся на долю нефти и газа. В этих условиях просто необходима сбалансированность между повышением материального благосостояния людей и сохранением благоприятной среды их обитания.

Международное сообщество, стремясь придать развитию устойчивый и долговременный характер с тем, чтобы оно отвечало интересам нынешнего поколения, не лишая потомков возможности удовлетворять свои потребности, в рамках ООН приняло ряд важных решений и программных документов:

- Декларация Конференции ООН по проблемам окружающей среды, прошедшей в Стокгольме в 1972 году;
- Декларация Конференции ООН по окружающей среде и развитию, состоявшейся в 1992 году в Рио-де-Жанейро;
- Программа действий на XXI век, принятая Генеральной Ассамблеей ООН на её девятнадцатой специальной сессии в 1997 году.

Не остаётся в стороне от общепланетарных тенденций и наша страна. В России в целях осуществления последовательного перехода к устойчивому развитию указом Президента в апреле 1996 года также была принята «Концепция перехода Российской Федерации к устойчивому развитию». Немаловажен тот факт, что в этом документе нашёл своё отражение один из основных принципов Декларации, принятой в Рио-де-Жанейро: для достижения устойчивого развития защита окружающей среды должна составлять неотъемлемую часть процесса развития и не может рассматриваться в отрыве от него.

Практика экологической науки нефтегазового комплекса

Экологическое картографирование

Одним из практически важных информационных методов управления природопользованием является *экологическое картографирование,* основанное на использовании в этих целях топографической информации общего и тематического характера, а также составлении специальных экологических карт.

В.А. Пересадько (1989) по содержанию делит карты на частные и комплексные, а также на группы по благоприятности природных условий для жизни населения, производственной деятельности и влияния антропогенных факторов на жизнедеятельность; по практической специализации она выделяет инвентаризационные, оценочные и прогнозные карты.

Т.В. Верещака (1991) классифицирует карты на частные и комплексные, выделяет особый класс природоохранных, отделяет собственно экологические от карт экологических факторов; масштабы рекомендует в зависимости от уровней картографирования.

Г.А. Исаченко (1992) предлагает следующие принципы типизации карт:

- по характеру представления информации и уровню её анализа (инвентаризационные, оценочные, прогнозные, прогнозно-рекомендательные, сценарные);
- по назначению и временной частоте (базовые, оперативные, экспресс-карты);
- по категориям пользования (научно-поисковые и производственные);
- по полноте охвата связей и отношений (отраслевые и комплексные).

При создании каталога картографических произведений в Институте географии РАН (Комедчиков, Лютый, 1993) к экологическим отнесены карты семи тематических групп:

1) оценки природных условий и ресурсов для жизни и деятельности человека;
2) неблагоприятных и опасных природных процессов и явлений;
3) антропогенных воздействий на природную среду и изменений среды;
4) устойчивости природной среды к антропогенным воздействиям;
5) охраны природы и природоохранных мероприятий;
6) медико-географические и рекреационные;
7) комплексные экологические.

Приведённые карты охватывают широкий диапазон экологических ситуаций, рассматривая различные экологические аспекты взаимодействия природы, населения и хозяйства на различных территориях, поэтому в целом их можно отнести к категории геоэкологических карт.

В настоящее время не существует единых принципов составления геоэкологических карт по причинам как неоднозначного толкования термина «геоэкология» и различных подходов к геоэкологическим оценкам, так и к их графическому представлению. Вопрос, какие карты могут называться геоэкологическими, до сих пор остаётся актуальным для геологов, географов, геохимиков, геофизиков, почвоведов, ландшафтоведов.

На геоэкологических картах должна отражаться степень отклонения состояния природных и природно-техногенных систем от естественного или нормативного состояния, иными словами, это устойчивость геологической среды или стабильность геосистем. В таком случае картографированию должно предшествовать инженерно-геологическое или физико-географическое районирование с характеристикой каждого выдела, ранг которого определяется масштабом карты.

Исходя из предлагаемого методического подхода, основанного на геосистемном принципе, объектом геоэкологического картографирования являются геосистемы – природный комплекс, состоящий из литогенной основы, гидросферы, атмосферы, растительного и животного мира, а также природно-техногенные системы, в которых природные компоненты претерпели коренное изменение под влиянием хозяйственной деятельности. Отсюда выделяются два типа карт геоэкологических оценок:

1) карты оценки геоэкологической опасности функционирования природно-техногенных систем;
2) карты геоэкологической стабильности геосистем.

Основным содержанием геоэкологических карт должна быть острота и сущность геоэкологических проблем в пределах конкретных территориальных единиц. Задача геоэкологических карт – содействие решению этих проблем путём отражения на них оценки состояния природных и природно-техногенных систем в условиях различных техногенных нагрузок.

В теории картографии различают тематические карты природных, общественных явлений и их взаимодействия – геологические, этнографические, социально-экономические, экологические и др., а по степени обобщения изображаемых явлений – аналитические, комплексные и синтетические карты.

Аналитические карты дают конкретные необобщённые показатели; комплексные карты показывают несколько взаимосвязанных объектов (каждый в своих показателях); синтетические – объекты как единое целое на основе объединения ряда показателей. Поскольку геоэкологические карты направлены на оценку остроты проблем и состояния территорий и отражают совокупность нескольких взаимосвязанных частных оценок, они должны быть интегральными.

На геоэкологических картах отражаются результаты взаимодействия человека с окружающей средой, т.е. они должны быть оценочными.

Геоэкологические карты по временной частоте анализируемых характеристик относятся к числу базовых. На их основе в дальнейшем могут создаваться оперативные карты и карты экспресс-информации (дежурные карты), содержание которых постоянно пополняется новыми данными об изменении геоэкологических условий. К дежурным картам относятся аналитические природные карты, на которых отображаются все данные об установленных изменениях состояния отдельных природных компонентов. На их основе может постоянно обновляться синтетическая по содержанию карта геоэкологической обстановки.

Так как на геоэкологических картах обычно отображается информация, необходимая для решения конкретных оценочных задач, их следует относить к числу специальных карт. На специальных картах однородность условий выделяемых таксонов определяется в соответствии с той классификацией, которая в наибольшей степени отвечает решению поставленной задачи.

Область применения геоэкологических карт, относящихся к категории специальных, обширна. Геоэкологические карты являются уникальным информационным документом, позволяющим на основе их ситуационного анализа не только проводить различного рода исследования, но и давать рекомендации по дальнейшему использованию изучаемой территории, прогнозировать возможное изменение состояния природных и природно-техногенных систем. Они предназначены для рационального в геоэкологическом плане использования территории, необходимы для управления территорией с помощью ограничительных или защитных мероприятий, регламентирования хозяйственной деятельности, а также для реализации природоохранной деятельности, проектирования строительства и размещения конкретных объектов, инвестирования различных проектов, научно-прикладных целей.

Экологическая оценка

Экологическая оценка (ЭО) намечаемой деятельности – превентивный, упреждающий инструмент экологического регулирования, нацеленный на учёт экологических последствий намечаемой деятельности до начала её осуществления. Особую важность такой подход приобретает в связи с распространением представлений об устойчивом развитии, способном наилучшим образом обеспечить потребности нынешнего и будущих поколений. Системы экологической оценки намечаемой деятельности сегодня используются практически во всех странах мира и во многих международных организациях, как «превентивный», упреждающий инструмент экологической политики. Экологическая оценка основана на простом принципе: легче выявить и предотвратить негативные последствия деятельности для окружающей среды на стадии планирования, чем обнаружить и исправлять их на стадии её осуществления. Таким образом, экологическая оценка сосредоточена на всестороннем анализе возможного воздействия планируемой деятельности на окружающую среду и использовании результатов этого анализа для предотвращения или смягчения экологического ущерба. Такой подход становится особенно актуальным по мере распространения представлений об устойчивом развитии, поскольку он позволяет учитывать экологические факторы на стадии формулировки целей, планирования и принятия решений об осуществлении той или иной деятельности.

Процесс экологической оценки проектов начинается с принятия решения о необходимости ЭО. Это решение может приниматься инициатором деятельности или государственными органами на основе списков деятельности, подлежащих ЭО, в явном виде сформулированных в нормативно-правовых актах и (или) предварительной оценки воздействий намечаемой деятельности на окружающую среду.

Решение о проведении экологической оценки в некоторых системах принимается непосредственно инициатором деятельности на основе действующего законодательства и других правил. Однако во многих национальных системах отбор объектов ЭО проводится органами охраны окружающей среды, часто при участии заинтересованных сторон и общественности.

Следующей стадией является определение задач ЭО. На этой стадии выявляются потенциально важные воздействия, которые должны детально изучаться впоследствии. Здесь же может происходить определение принципиальных альтернатив намечаемой деятельности, которые будут анализироваться и сравниваться в процессе дальнейшей оценки. Как правило, на этой же стадии готовится план работ по дальнейшему проведению ЭО. Этот план может также охватывать получение необходимых согласований, консультации с общественностью и другие мероприятия.

Определение задач и планирование ЭО может осуществляться как непосредственно инициатором и разработчиком, так и при участии органов государственной власти и заинтересованных сторон. В ряде систем соответствующий документ носит официальный характер. Так, например, в некоторых системах государственные органы утверждают программу ЭО, предлагаемую заказчиком, в то время как в других план проведения экологической оценки непосредственно разрабатывается национальным министерством экологии.

Прогноз, анализ и оценка значимости ожидаемых воздействий на окружающую среду является основной стадией процесса экологической оценки. При этом должна быть изучена не только физическая величина непосредственных воздействий (объём выбросов или концентрация вредных веществ), но и ожидаемые изменения в различных компонентах окружающей среды: воде, воздухе, почве, ландшафте, фауне и флоре, взаимосвязи между всеми этими факторами.

Должно быть также изучено возможное влияние осуществления деятельности на здоровье человека, историко-культурные ценности и, как правило, социально-экономические условия. Последствия осуществления намечаемой деятельности должны быть оценены не только в терминах их величины, но и в терминах их значимости. Потенциальные воздействия должны изучаться для всех альтернатив, рассматриваемых в ходе экологической оценки, чтобы обеспечить возможность их сравнения и выбора наиболее приемлемой альтернативы.

Заключение

В настоящее время сложились следующие направления экологии как науки в нефтегазовом комплексе:

1. Исследования влияния абиотических факторов технологических процессов и продукции нефтегазовой отрасли на живые организмы в природных и лабораторных условиях с целью установления пределов толерантности и устойчивости организмов к техногенному воздействию.
2. Комплексная оценка влияния промышленных объектов нефтегазовой отрасли на природные и искусственные экосистемы. Принципы и механизмы системного экологического мониторинга.
3. Научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технико-технологических систем и нормирования проектной и изыскательской деятельности, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на живую природу нефтегазовой отрасли.
4. Инженерная защита экосистем. Прогнозирование, предупреждение и ликвидация последствий загрязнения окружающей среды от техногенных аварий и катастроф в нефтегазовой промышленности.
5. Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений.
6. Эколого-методические основы системы охраны прибрежных зон природных (моря, озёра, реки) и искусственных (водохранилища) водоёмов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

Литература:

1. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. – М. : Химия, 2002. – 608 с.
2. Алиев В.К., Савенок О.В., Сиротин Д.Г. Влияние надёжности нефтепромыслового оборудования на экологическую безопасность разработки северных нефтегазовых месторождений. – Краснодар : Изд. ФГБОУ ВПО «КубГТУ», 2016. – 135 с.
3. Алиев В.К., Савенок О.В., Сиротин Д.Г. Экологическая безопасность при разработке северных нефтегазовых месторождений. – М. : Инфра-Инженерия, 2019. – 128 с.
4. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
5. Гольберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. – М. : Наука, 2001. – 123 с.
6. Гриценко А.И., Акопова Г.С., Максимов В.М. Экология. Нефть и газ. – М. : Наука, 1997. – 597 с.
7. Абдукадирова Ф.Б., Турапова Н. Экологический мониторинг и его задачи // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – 2018. – С. 25–27.
8. Арифжанова М., Аюпова М., Усманова Г. Некоторые аспекты оценки состояния экологической безопасности нефтегазовых объектов // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 95–96.
9. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Экологические проблемы при разработке месторождений сланцевых углеводородов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 9. – С. 39–42.
10. Баянова Г.Ф., Алексеева Е.А. Состояние экологии нефтегазодобывающего комплекса и улучшение её обстановки // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 17–18.
11. Березовский Д.А., Панцарников Д.С., Савенок О.В. Экологическое обоснование проектных документов по разработке газовых месторождений Краснодарского края // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 34–35.
12. Госсен Л.П., Величкина Л.М. Экологические проблемы нефтегазового комплекса (обзор) // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 2. – С. 83–88.
13. Котельников А.С. Экологические риски при морской добыче нефти и газа // Сборник лучших научных работ молодых учёных Кубанского государственного технологического университета, отмеченных наградами на конкурсах / отв. ред. С.А. Калманович. – Краснодар : ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2018. – С. 60–63.
14. Поварова Л.В., Приходько М.Г. Савенок О.В. Факторы, обуславливающие экологическую опасность нефтедобычи // Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» (21–23 октября 2014 года, г. Уфа). – Уфа : Издательство «РИЦ УГНТУ», 2014. – С. 28–32.

15. Савенок О.В., Кошелев А.Т. Методы мониторинга природной среды нефтедобычи и разработка структуры экологической компоненты с прогнозной составляющей // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 5. – С. 30–36.

16. Савенок О.В. Разработка принципов геоэкологической информационной системы для нефтедобычи с трудноизвлекаемыми запасами и осложнёнными условиями эксплуатации // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 8. – С. 38–43.

17. Яковлев А.Л., Панцарников Д.С., Савенок О.В. Задачи по выходу из экологического кризиса в России и обеспечения экологической безопасности // Сборник тезисов Юбилейной 70-ой Международной молодёжной научной конференции «Нефть и газ – 2016», приуроченной к III Национальному нефтегазовому форуму (18–20 апреля 2016 года, г. Москва). Секция 9 Правовое обеспечение развития нефтегазовой промышленности. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2016. – Т. 3 – С. 204.

18. Яковлев А.Л., Савенок О.В. Нарушения экологической безопасности при интенсификации добычи нефти на месторождениях Краснодарского края // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2017. – № 1. – С. 50–54.

References:

1. Abrosimov A.A. Ecology of hydrocarbon systems processing. – M. : Chemistry, 2002. – 608 p.

2. Aliev V.K., Savenok O.V., Sirotin D.G. Influence of reliability of oilfield equipment on ecological safety of development of northern oil and gas fields. – Krasnodar : FGBOU VPO «KubGTU» Publishing House, 2016. – 135 p.

3. Aliev V.K., Savenok O.V., Sirotin D.G. Ecological safety at development of northern oil and gas fields. – M. : Infra-Engineering, 2019. – 128 p.

4. Ecology at construction of the oil and gas wells: an educational one for the university students / A.I. Bulatov [et al.]. – Krasnodar : Enlightenment-South LLC, 2011. – 603 p.

5. Golberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I. Technogenic pollution of natural water by hydrocarbons and its ecological consequences. – M. : Nauka, 2001. – 123 p.

6. Gritsenko A.I., Akopova G.S., Maximov V.M. Ecology. Oil and gas. – M. : Nauka, 1997. – 597 p.

7. Abdukadirova F.B., Turapova N. Ecological monitoring and its tasks // Bulatovskie readings. – 2018. – V. 5. – 2018. – P. 25–27.

8. Arifzhanova M., Ayupova M., Usmanova G. Some aspects of the ecological safety assessment of the oil and gas objects // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 4. – P. 95–96.

9. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Ecological problems at development of the shale hydrocarbon deposits // Environment protection in the oil and gas complex. – 2015. – № 9. – P. 39–42.

10. Bayanova G.F., Alekseeva E.A. Ecology condition of the oil and gas extracting complex and improvement of its conditions // Bulatovskie readings. – 2017. – V. 4. – P. 17–18.

11. Berezovsky D.A., Panzarnikov D.S., Savenok O.V. Ecological substantiation of the project documents on development of the Krasnodar Territory gas fields // Collection of reports of IV International scientific-practical conference with elements of scientific school for young people «Ecological problems of oil production – 2014». (21–23 October 2014, Ufa). – Ufa : «RIC USTU» Publishing House, 2014. – P. 34–35.

12. Gossen L.P., Velichkina L.M. Ecological problems of oil and gas complex (review) // Petrochemistry. – 2006. – V. 46. – № 2. – P. 83–88.

13. Kotelnikov A.S. Ecological risks at sea oil and gas production // Collection of the best scientific works of young scientists of Kuban State Technological University, awarded at competitions / edited by S.A. Kalmanovich. – Krasnodar : FSBOU VO «Kuban State Technological University», 2018. – P. 60–63.

14. Povarova L.V., Prikhodko M.G., Savenok O.V. Factors causing ecological danger of oil production // Collection of reports of the IV International scientific-practical conference with elements of scientific school for young people «Ecological problems of oil production – 2014». (21–23 October 2014, Ufa). – Ufa : «RIC USTU» Publishing House, 2014. – P. 28–32.

15. Savenok O.V., Koshelev A.T. Methods of monitoring of natural environment of oil production and development of structure of ecological component with predicted component // Construction of oil and gas wells on land and at sea. – 2013. – № 5. – P. 30–36.

16. Savenok O.V. Development of the geoecological information system principles for the oil production with the hard-to-recover reserves and complicated operation conditions // Environment protection in the oil and gas complex. – 2013. – № 8. – P. 38–43.

17. Yakovlev A.L., Pantsarnikov D.S., Savenok O.V. Tasks to overcome the ecological crisis in Russia and ensure environmental safety // Collection of theses from the 70th International Youth Scientific Conference «Oil and Gas – 2016», dedicated to the III National Oil and Gas Forum (18–20 April 2016, Moscow). Section 9 Legal support of oil and gas industry development. – M. : Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2016. – Vol. 3 – P. 204.

18. Yakovlev A.L., Savenok O.V. Ecological safety violations during the oil production intensification at the oilfields of the Krasnodar Territory // Environmental protection in oil and gas complex. – 2017. – № 1. – P. 50–54.

УДК 504.062

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ – НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

●●●●●

THE ELECTRODE MATERIAL EFFECT ON THE EFFICIENCY OF ELECTROCHEMICAL WASTE – OIL-CONTAMINATED SOILS TREATMENT

Пряничникова Валерия Валерьевна
кандидат технических наук,
доцент кафедры «ОХТ»,
Уфимский государственный нефтяной университет
prvaleria@mail.ru

Шулаев Николай Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «ИМФ»,
Уфимский государственный нефтяной университет
nshulayev@rambler.ru

Кадыров Рамиль Римович
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «АТИС»,
Уфимский государственный нефтяной университет
r_kadyrov@mail.ru

Быковский Николай Алексеевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры «АТИС»,
Уфимский государственный нефтяной университет
nbikovsky@list.ru

Даминева Раиса Мухаметовна
кандидат гуманитарных наук, доцент,
заведующий кафедрой «ГН»,
Уфимский государственный нефтяной университет
daminevarm@mail.ru

Овсянникова Инна Вячеславовна
ассистент кафедры «ОХТ»,
Уфимский государственный нефтяной университет
inna.ovsyannikova.80@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена изучению эффективности и энергозатратности процесса электрохимической очистки отходов нефтедобычи – нефтеагрязненного грунта в зависимости от материала, из которого изготовлены электроды. Представлены результаты лабораторных экспериментов и проведен их анализ.

Ключевые слова: электрохимическая очистка, анод, катод, графит, сталь, рутений, напряжение, эффективность очистки.

Pryanichnikova Valeria Valeryevna
Ph. D. of Technical Sciences,
Associate Professor of
the Department of «GChS»,
Ufa State Petroleum Technical University
prvaleria@mail.ru

Shulaev Nikolay Sergeevich
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department «IMF»,
Ufa State Petroleum Technical University
nshulayev@rambler.ru

Kadyrov Ramil Rimovich
Ph. D. of Technical Sciences,
Associate Professor of
the Department «ATIS»,
Ufa State Petroleum Technical University
r_kadyrov@mail.ru

Bykovsky Nikolay Alekseevich
Ph. D. of Technical Sciences,
Associate Professor of
the Department «ATIS»,
Ufa State Petroleum Technical University
nbikovsky@list.ru

Damineva Raisa Mukhametovna
Ph. D. of Humanities Sciences,
Head of the Department «HS»,
Ufa State Petroleum Technical University
daminevarm@mail.ru

Ovsyannikova Inna Vyacheslavovna
assistant of the department «GChS»,
Ufa State Petroleum Technical University
inna.ovsyannikova.80@mail.ru

Annotation. This article is devoted to the study of the efficiency and energy consumption of the process of electrochemical treatment of oil production waste – oil-contaminated soil, depending on the material from which the electrodes were made. The results of laboratory experiments are presented and their analysis is carried out.

Keywords: electrochemical cleaning, anode, cathode, graphite, steel, ruthenium, voltage, cleaning efficiency.

Осуществление нефтедобычи неизбежно приводит к образованию нефтесодержащих отходов, очень разнообразных по своему составу, свойствам и агрегатному состоянию. Как правило, такие отходы не в полном объеме подвергаются переработке или утилизации, попадая в естественные водные и почвенные объекты и нанося им значительный экологический ущерб. В зависимости от компонентного состава такие отходы, как нефтезагрязненные почвы чаще всего относятся ко II-IV классу опасности и требуют особого подхода при обращении с ними. Одним из перспективных направлений переработки подобных отходов является применение технологии электрохимической обработки, заключающаяся в пропускании постоянного электрического тока через загрязненную среду.

Постоянное электрическое поле, приложенное к водонасыщенному грунту, вызывает протекание электрохимических и электрокинетических процессов, связанных с разделением, миграцией загрязняющих компонентов между электродами, их трансформацией. Главная цель оптимального подбора условий протекания такого комплекса процессов – это снижение токсичности среды [1, с. 104].

Были проведены лабораторные исследования по изучению эффективности электрохимической очистки нефтезагрязненных почв при использовании электродных пар, изготовленных из различных материалов. Для анализов готовился модельный отход – грунт на основе чернозема, загрязненный нефтью и пластовыми водами нефтяного месторождения. Первоначально проводилось воздействие постоянного электрического тока на загрязненный грунт при использовании различных электродных пар, изучение вольт-амперных характеристик, а затем определение остаточного количества нефтепродуктов, расчет эффективности очистки и удельных энергозатрат на удаление нефтепродуктов.

Для проведения переработки в электрохимическую ячейку помещали навеску отхода, в которую погружались пластинчатые электроды – катод и анод. Навеска отхода (загрязненного грунта) составляла 136,1 г. Электроды были изготовлены в виде пластин с шириной равной 47 мм и высотой – 98 мм. Расстояние между электродами составляло 65 мм. Для экспериментов использовались три электродные пары: графит-сталь, графит-графит и графит-рутений (во всех случаях графит выступал в качестве анода). Проводилось две серии экспериментов: при напряжении 3,4 В и 6 В в течение 120 минут по три серии при идентичных параметрах. Содержание нефтепродуктов определялось ИК- спектрометрией.

На начальной стадии процесса при напряжении 3,4 В (рис. 1) произошло снижение силы тока, что обусловлено активной диссоциацией солей в составе высокоминерализованных пластовых вод. В некоторых случаях может наблюдаться скачек силы тока, что можно объяснить переходом солей, находящихся в сорбированном состоянии в почве, в растворенное состояние, приводящее к увеличению электропроводности среды [2, с. 353]. Из графиков видно, что использование пары «графит-рутений» способствует более интенсивному выделению полярных соединений (легкодиссоциируемых солей) из почвы в поровый раствор, что делает более эффективным процесс обессоливания. При использовании электродных пар «графит-графит» и «графит-сталь» процесс более стабилен.

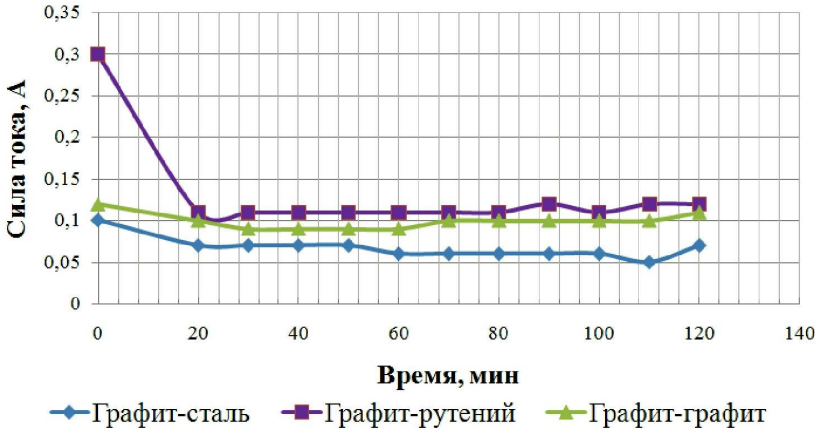


Рисунок 1 – Динамика силы тока во времени при напряжении 3,4 В

При относительно низком напряжении наибольшей эффективностью обладает электродная пара «графит-рутений», позволяющая достичь эффективности очистки грунта 91,4 %.

Энергетические затраты составили: для электродов «графит-сталь» – 28,33 кВт ч, «графит-графит» – 44,83 кВт ч, «графит-рутений» – 152,5 кВт ч. на килограмм нефтепродуктов.

Во втором случае (при напряжении 6 В) на обработку отхода затрачивалось больше энергии, а эффективность очистки возрастала лишь незначительно (примерно на 2 % при росте энергозатрат в 2 и более раз). При более высоком напряжении (6 В) часть энергии расходуется на разогрев почвы и испарительные процессы, что способствует удалению преимущественно легких фракций нефти.

Расчет энергозатрат на реализацию процесса очистки нефтезагрязненной почвы до необходимого уровня для каждого вида электродных пар, показал, что наибольшей эффективностью обладают низковольтные режимы обработки, т.к. снижаются потери энергии на нагрев обрабатываемой среды. Проведенные эксперименты подтверждают рациональность использования электрохимического метода очистки и существование предельного удельного заряда обработки для удаления нефтепродуктов из грунта, позволяющего расходовать электроэнергию в пределах необходимого минимума [3, с. 126].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

Литература:

1. Влияние электрообработки на химический состав нефтезагрязненных грунтов / В.В. Пряничникова [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 6. – С. 101–113.
2. Ferrarese E., Andreottola G. Application of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants // Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy. – 2010. – Vol. 13. – P. 343–372.
3. Особенности электрохимической очистки различных типов почв от нефтепродуктов / В.В. Пряничникова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – № 3. – С. 124–129.

References:

1. Influence of electric treatment on chemical composition of oil-contaminated soils / V.V. Pryanichnikova [et al.] // Oil and gas business. – 2019. – № 6. – P. 101–113.
2. Ferrarese E., Andreottola G. Application of Electrochemical Techniques For The Remediation Of Soils Contaminated With Organic Pollutants // Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy. – 2010. – Vol. 13. – P. 343–372.
3. The features of the electrochemical cleaning of different types of oil-contaminated soil / V.V. Pryanichnikova [et al.] // Butlerov Communications. – 2018. – V. 53. – № 3. – P. 124–129.

УДК 553

ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ В РАЙОНЕ ТАРНЬЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИВДЕЛЬСКОГО РАЙОНА СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

●●●●●

GEODYNAMIC SITUATION IN THE TARNIERA DEPOSIT AREA OF THE IWELLA DISTRICT OF THE SVERDLOVSK REGION

Пыжьянов Юрий Борисович
старший преподаватель,
Уральский государственный лесотехнический университет
pyjianov@mail.ru

Кун Фрида Викторовна
студентка,
Уральский государственный лесотехнический университет
fridakoon@mail.ru

Аннотация. В статье по материалам комплекта карт (экологическая, геодинамическая, инженерная, грунтовых толщ и районирования) представлена геодинамическая ситуация на период 1999–2010 годов.

Ключевые слова: геодинамика, тектоника.

Pyzhyanov Yuri Borisovich
Senior Lecturer,
Ural State Forestry Engineering University
pyjianov@mail.ru

Kun FriedaViktorovna
Student,
Ural State Forestry University
fridakoon@mail.ru

Annotation. In this article, based on the materials of the map set (environmental, geodynamic, engineering, soil strata and zoning), the geodynamic situation for the period of 1999 -2010 is presented.

Keywords: geodynamics, tectonics.

“На севере Свердловской области экологическая катастрофа: реки отравлены горными предприятиями, рыба сдохла, …такого рода информация, два последние года появляется в печати” [1].

Эта ситуация возникла при отработке Тарньерского месторождения, что на взгляд авторов связано с неучтенной геодинамической ситуацией в данном районе местности, зоне лесов.

Тарньерское месторождение расположено на восточном склоне Северного Урала, в 40 км к западу от г. Ивдель, представлено крутопадающими рудными телами, по азимуту простирания 114 град. (рис. 1). Медно-цинковые руды представлены пиритом, халькопиритом, пирротином и сфалеритом; вмещающие породы – гидротермально измененный вулканогенный комплекс. Рудная зона выходит на дневную поверхность с повышенными содержаниями золота, самородного висмута, теллуридов и молибденита. [2]

Месторождение [3] находится в зоне контакта интрузивных пород, имеющих тектонические контакты с вмещающими горными породами. Восточный контакт представлен осадочными породами сложенными известняками, доломитами. [3]

Месторождение [4] находится в зоне техногенно-измененного ландшафта, (рис. 2) представленной вырубленными, вторичными лесами. Долины рек (Ивдель, Тальтия, Лозьва) проходят через всю территорию. Почвы в речных долинах – луговые и лугово-болотные глеевые.

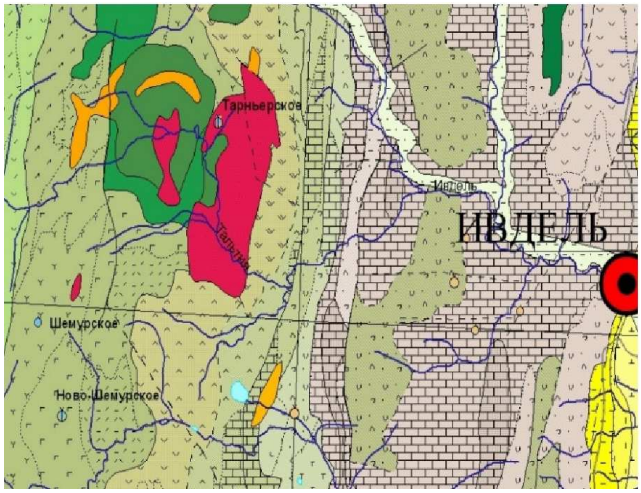


Рисунок 1 – Фрагмент Геологической карты

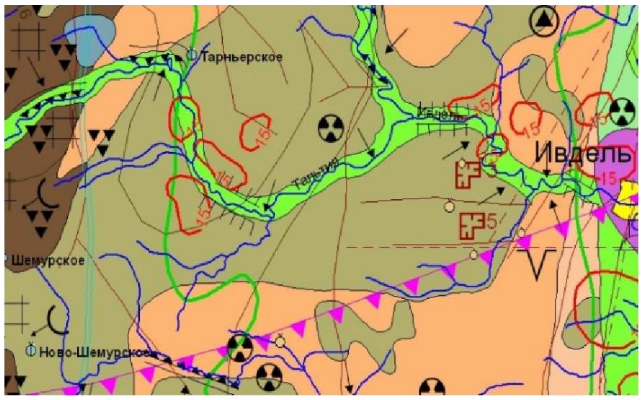


Рисунок 2 – Фрагмент Экологической карты

Растительность – лесная хвойная и лугово-кустарниковая болотная. Геодинамические процессы – экзогенные, присутствуют глубинная эрозия, обвалы, карст карбонатный. В восточной части месторождения (рис. 3) меди наблюдаются зоны повышенной водообильности вдоль тектонических нарушений и контактов разнородных пород. С южной стороны месторождения сопротивление одноосного сжатия более 150 Мпа, что говорит о прочности пород Палеозойской формации скальных пород, условия образования которой– рифтогенные [5].

Грунтовые толщи [5] на территории месторождения (рис. 4) относятся по составу глинистые, подстилаемые скальными, не мерзлые и талые, слабоувлажненные с температурой 1–3 ºС. Скальные породы (рис. 5) обводнены слабо, зоны трещиноватости водообильны. Глубина залегания грунтовых вод более 10 м, минерализация 0,1–0,5 г/л, состав вод гидрокарбонатный кальциево-магниевый, хлоридно-кальциевый, натриево-кальциевый. Коэффициент фильтрации 0,1–1,5 м/сут, дебит 0,2–1,0 л/сек. Агрессивность вод общекислотная. Мощность рыхлого покрова менее 5 м.

Современная геодинамика и неотектоника на период 2010 г. отражены на карте геодинамической опасности Ивдельского ГО (рис. 6) [6]. По плотности разломов и тектонических линеаментов проведено ранжирование территории и выделены площадные геодинамические зоны. Наибольшая их концентрация установлена в западной части района, на стыке Горного Урала и Западно-Сибирской плиты [3].

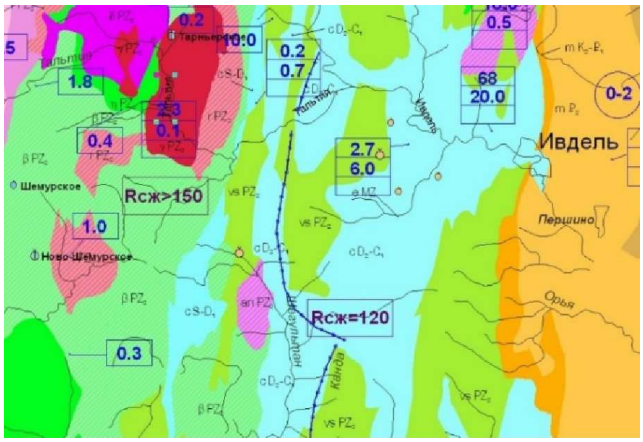


Рисунок 3 – Фрагмент Инженерной карты

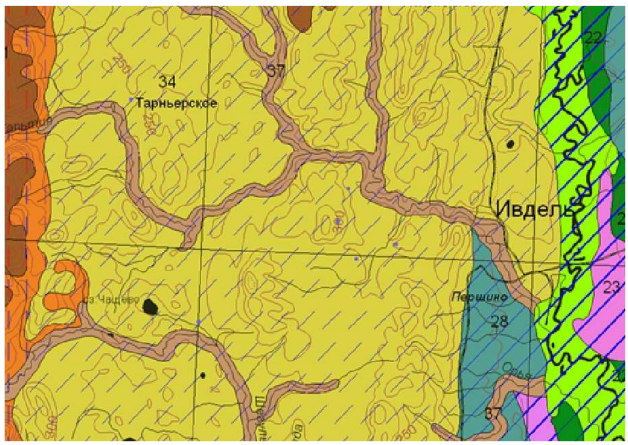


Рисунок 4 – Фрагмент Карты грунтов

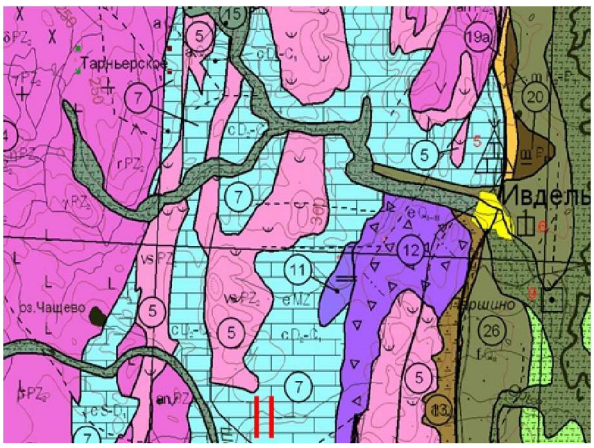


Рисунок 5 – Фрагмент карты районирования

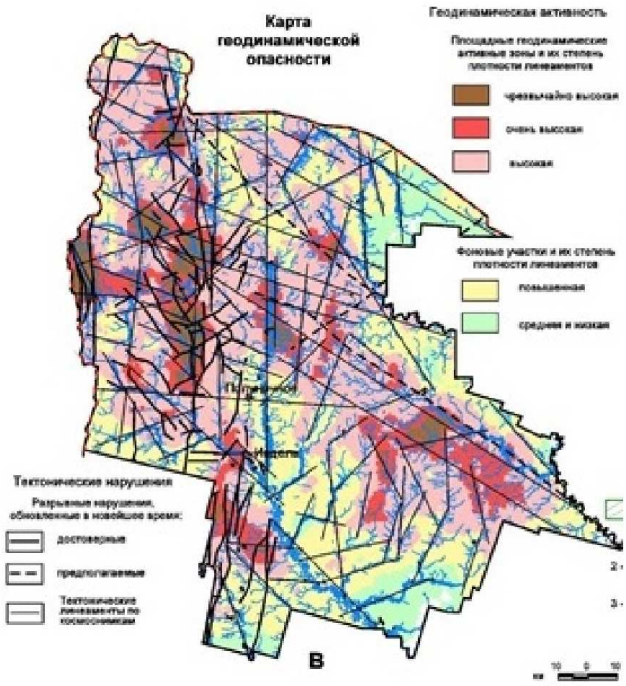


Рисунок 6 – Схема геодинамической опасности

Из данного краткого обзора геодинамической ситуации за период 1999–2010 годов, можно сделать вывод о наличие проницаемой зоны на протяжении от Тарньерского месторождения до г. Ивдель, проходящей сквозь водообильные тектонические нарушения, реки Тальтия и Ивдель, мощностью 5–10 м, сложенной глинистыми породами, в верхней части разреза болотно-луговыми почвами, и подстилаемой скальными породами высокой прочности, что говорит о возможности проникновения химических элементов в воды р. Ивдель. Что говорит о необходимости учета при разработке медных месторождений учета геодинамической ситуации.

Литература:

1. https://66.ru/news/business/218021/
2. https://webmineral.ru/deposits/item.php?id = 461
3. Карпов Ю.П. Отчет «Составление ГИС-атласа карт геологического содержания масштаба 1 : 500 000 по Свердловской области». – Екатеринбург, 2003.
4. Глазырина Н.С. Отчет «Подготовка к изданию специализированной эколого-геологической карты масштаба 1 : 500000 территории Свердловской области». – Екатеринбург, 2000.
5. Стефановский В.В. Отчет “Составление сводной инженерно-геологической карты масштаба 1 : 500000 территории деятельности Уралгеолкома”.
6. Копылов И.С. Комплексная геоэкологическая оценка горно-промышленных районов Северного Урала. – Пермь, 2012.

References:

1. https://66.ru/news/business/218021/
2. https://webmineral.ru/deposits/item.php?id = 461
3. Karpov Yu.P. Report «GIS-Atlas Mapping of Geological Content at Scale 1 : 500 000 for Sverdlovsk Oblast». – Yekaterinburg, 2003.
4. Glazyrina N.S. Report «Preparation for publication of a specialized ecological and geological map at scale 1 : 500,000 for the Sverdlovsk Oblast». – Yekaterinburg, 2000.
5. Stefanovsky V.V. Report «Making a Consolidated Engineering and Geological Map of Scale 1 : 500000 of the Territory of Uralgeolkom Activity».
6. Kopylov I.S. Complex geoecological assessment of the North Urals mining and industrial areas. – Perm, 2012.

УДК 66.074.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЕГАЗАТОРА НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

●●●●●

RESEARCH OF HYDRODYNAMIC PARAMETERS OF DEGASSER OF SATURATED SOLUTIONS

Рахмонов Тойир Зойирович
доктор технических наук, доцент,
главный специалист по механике.
отдел проектирования,
ООО «Лукойл-Узбекистан Оперейтинг Компани»
trahmonov@lukoil-international.uz

Ходжаев Нодир Бахадырович
главный специалист,
отдел сопровождения проектных работ,
ООО «Лукойл-Узбекистан Оперейтинг Компани»
nkhodjaev@lukoil-international.uz

Аннотация. В статье приводиться результаты исследований по определению гидродинамических параметров распределительных устройств и пленкообразователей дегазатора и значения газонаполнения, гидравлических сопротивлений распределительного устройства в зависимости от технологических параметров и высоты щели переливного стакана. При этом установлено, что основными факторами влияющие на эффективность процесса служить скорость потока, поверхность дегазации, путь движения и размер пузырей. Разработанный дегазатор с развитой поверхностью дегазации может быть использован на различных установках подготовки природного газа, газового конденсата и других насыщенных многокомпонентных растворов.

Ключевые слова: природный газ, насыщенный раствор, дегазатор, распределительные устройства, движения и размер пузыря, очистка природного газа, эффективность очистки, подготовка природного газа.

Rakhmonov Toyir Zoyirovich
Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor,
Chief mechanical specialist of
Design department,
LUKOIL Uzbekistan Operating Company LLC
trahmonov@lukoil-international.uz

Khojaev Nodir Bahadyrovich
Chief Specialist of
Project Support Division,
LUKOIL Uzbekistan Operating Company LLC
nkhodjaev@lukoil-international.uz

Annotation. The article presents results of researches to determine hydrodynamic parameters of switchgear and film formers of a degasser and the gas filling value, hydraulic resistance of the switchgear depending on the process parameters and the height of the slit of overflow nozzle. It was founded that the main factors affecting the efficiency of the process are the flowrate, the degassing surface, the trajectory of movement and the size of the bubbles. The updated degasser with a developed degassing surface can be used in various units for the preparation of natural gas, gas condensate, and other saturated multicomponent solutions.

Keywords: natural gas, saturated solution, degasser, distribution devices, movement and bubble size, purification of natural gas, purification efficiency, preparation of natural gas.

В настоящее время в промышленных установках подготовки газового конденсата, сероочистки и других объектах подготовки насыщенных растворов применяются дегазаторы без внутренних конструктивных элементов (пустотелые). При этом дегазация раствора происходит лишь с поверхности зеркала жидкости. Согласно теории разделения, для эффективной дегазации насыщенных растворов определяющим параметром является время всплытии пузыря, поскольку время нахождения газожидкостной смеси в аппарате должно быть больше чем этот параметр [1]. Таким образом, когда поверхность разделения газа от жидкости недостаточна, процесс дегазации неэффективен. С другой стороны, на примере технологии сероочистки природного газа эффективное выветривание насыщенного раствора амина приводит к уменьшению нагрузки на десорбер насыщенного раствора и, естественно, к уменьшению расхода пара.

Для повышения эффекта дегазации жидкостной смеси в системе газ в жидкости широко применяется различные конструктивные элементы в виде завихрителей, пластин, распределительных устройств. Кроме того, размещение в дегазаторе эффективных контактных устройств позволяет проводить процесс более интенсивно в относительно малогабаритных аппаратах, что приводит уменьшению металлоемкости аппарата.

Эффективность работы дегазатора, а также энергетические и эксплуатационные затраты на проведение процесса разделения насыщенного раствора зависят от конструкции и гидродинамических параметров распределительных контактных элементов и пленкообразователей жидкости.

Движение пузырей в жидкости отличается от движения твердых частиц наличием поверхности раздела фаз «жидкость – газ». На этой поверхности касательная составляющая скорости отлична от

нуля; в результате внутри движущейся капли (пузыря) возникает конвективное движение, способствующее лучшему обтеканию капли по сравнению с твердой сферой. Поэтому при одних и тех же значениях числа Рейнольдса коэффициент сопротивления капли набегающему жидкому потоку меньше, чем аналогичный показатель твердой частицы. Отрыв потока при движении капли наблюдается при более высоких значениях числа Re, нежели в случае твердой сферы. Из-за подвижности межфазной поверхности при определенных значениях чисел Рейнольдса и Вебера возможна деформация и осцилляция капель и пузырей [2].

В пузырях, в отличие от капель, заполняющая их среда, сжимаема, что при деформации пузырей вызывает пульсации их объема и скорости, а также флуктуации их положения около направления движения.

Полагая, что всплывающий пузырек сохраняет сферическую форму, запишем выталкивающего его архимедову силу F, которая обусловлена различием плотностей жидкости ρ и газа в пузырьке $\rho_Г$. Она определяется известной формулой:

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_Г), \tag{1}$$

С учетом $\rho_Г << \rho$ формулу можно переписать

$$F \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g, \tag{2}$$

Обсудим, как под действием архимедовой силы всплывает пузырек, который, двигаясь медленно, сохраняет сферическую форму.

Вокруг пузырька возникают потоки, которые перемешают жидкость от лобовой поверхности пузырька к его тыльной стороны. Чем дальше от пузырька, тем с меньшей скоростью перетекает жидкость. Именно поэтому скорость всплывания пузырька зависит и от того, как движется жидкость, и от ее физических свойств.

Ламинарным является такое движение пузырька, при котором перетекание жидкости от его лобовой к тыльной поверхности не сопровождается появлением завихрений; жидкость течет спокойно, как бы послойно и слои не перемешиваются между собой. При таком обтекании пузырька жидкостью установившаяся скорость его ламинарного всплывания $U_{всп.}$, очевидно, должна зависеть от вязкости жидкости μ, радиуса пузырька $r_п$, и от выталкивающий силы F, действующей на пузырек.

$$U_{всп} = \frac{F}{6\pi\mu r_п}, \tag{3}$$

Поскольку пузырек всплывает с постоянной скоростью, то, согласно закону Ньютона, сила, вынуждающая его движение F и сила, тормозящая его движение, в данном случае скорость ламинарного всплывания $U_{всп.}$, между собой равны. Таким образом, пузырек, всплывающий в режиме ламинарного движения, испытывает со стороны жидкости действие силы сопротивления, которая пропорциональна его скорости.

Подставив формулу (2) в (3), получим окончательную формулу для определения скорости ламинарного всплывания:

$$U^{л}_{всп.} = \frac{2\rho g r^2}{9\mu}, \tag{4}$$

Обсудим связь между выталкивающей силой F и скоростью всплывания пузырька $U_{всп}$, когда имеет место турбулентный характер движения жидкости у пузырька. Двигаясь со скоростью $U_{всп}$ и пройдя путь l, пузырек передаст массе жидкости $m = \pi r^2 l\rho$ энергию

$$W = -\frac{mU_{всп.}{}^2}{2} = -\frac{\pi r^2 l\rho U^2_{всп.}}{2}, \tag{5}$$

Эту энергию жидкость растратит на образование и движение завихрений. Так как при равномерном движении F = -W/l, тогда, имеем:

$$F = \frac{\pi r^2 \rho U^2_{всп.}}{2}, \tag{6}$$

Подставив формулу (5.2) в (5.6) получим окончательную формулу для определения скорости турбулентного всплывания:

$$U^{т}_{всп.} = \left(\frac{8gr}{3}\right)^{0,5}, \tag{7}$$

В результате можем сформулировать следующие выводы:

При свободном всплывании пузырька в режиме ламинарного течения жидкости $F \sim U_{всп}$, а в режиме турбулентного течения $F \sim U^2_{всп.}$. Это означает, что с ростом скорости всплывания при турбулентном течении, сопротивление жидкости движению пузырька увеличивается быстрее, нежели при ламинарном.

В результате сравнения сил, тормозящих пузырьки, и относящихся к ламинарному и турбулентному течениям следует, что если выполняется условие $rU << \mu/\rho$, то пузырек всплывает в ламинарном режиме, а если $rU >> \mu/\rho$ – то пузырек всплывает в турбулентном.

Для обеспечения интенсивного всплывания пузырька требуется обеспечить турбулентное течение жидкости с уменьшением пути движения пузырька и сопротивления жидкости. Это достигается созданием тонкого слоя течения жидкости при помощи распределительных устройств.

Описание экспериментальной установки для изучения работы пленкообразователя жидкости. С целью создания распределительных устройств для эффективного проведения дегазации насыщенного раствора проводили экспериментальные исследования в лабораторных условиях в системе «воздух – вода».

Задачей исследований является определение коэффициента расхода щели пленкообразователя, газонаполнения газожидкостного слоя по высоте переливного стакана при различных значениях скорости газа и плотности орошения, а также изучение характеристик истечения жидкости через кольцевую щель шириной от 2 до 10 мм.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из колонны (поз. 1), в которой устанавливается ситчатая тарелка с переливным стаканом, служащая распределителем жидкости (поз. 2).

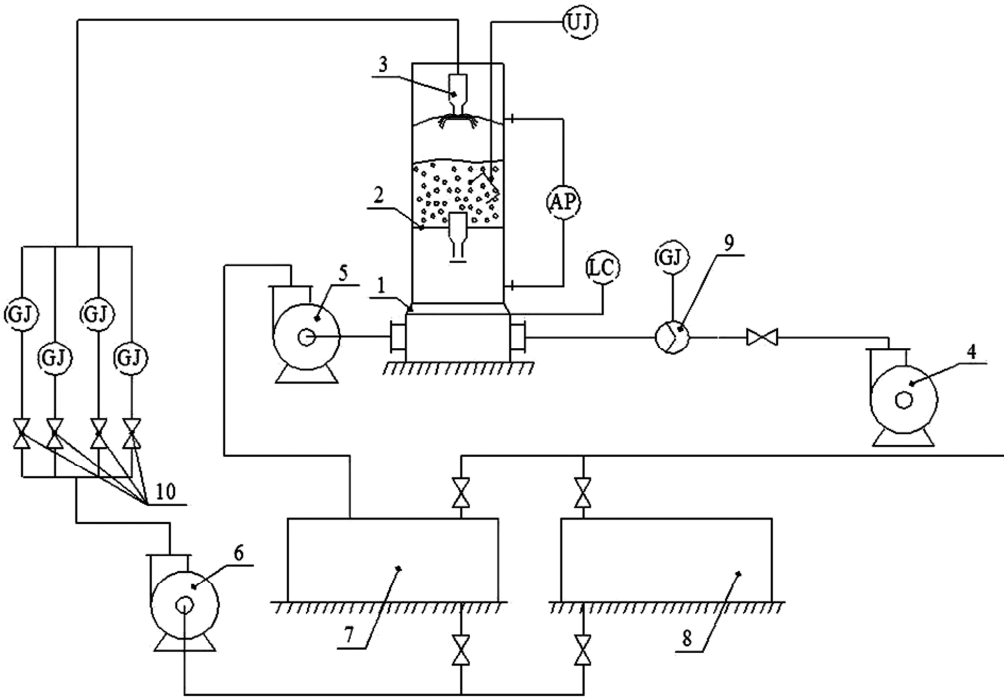


Рисунок 1 – Схема опытной установки: 1 – колонна; 2 – ситчатая тарелка с переливным стаканом; 3 – переливной стакан; 4 – газодувка; 5, 6 – насосы; 7, 8 – емкости; 9 – диафрагма; 10 – ротаметры

При проведении испытаний верхняя царга колонны снималась, что давало возможность визуального наблюдения за характером барботажного слоя на тарелках. Воздух подавали в кубовую часть колонны при помощи воздуходувки ЭВА 75/1 (поз.4). Расход воздуха измеряли при помощи нормальной диафрагмы (поз. 9). Подачу орошения осуществляли, дозируя воду при помощи насоса (поз.6) и группой из четырех стеклянных ротаметров (поз.10). При измерении расхода использовали от одного до четырех ротаметров. Сбор и циркуляцию воды осуществляли с использованием емкостей (поз. 7) и (поз.8). Перепад давлений на тарелке (гидравлическое сопротивление) замеряли при помощи U- образного дифференциального манометра водяного заполнения. Уровень в колонне жидкости поддерживали автоматически при помощи поплавкового регулятора и насоса (поз.5). Исследовались ситчатые тарелки переливного типа диаметром 300 мм, в которых установлено переливное устройство (переливной стакан) диаметром 50 мм, общей высотой 470 мм и высотой порога 35 мм. Ширину щели меняли в пределах 2 ÷ 10 мм.

Исследование проводили в двух режимах. В первом режиме при фиксированном уровне жидкости в переливном стакане – заданном напоре жидкости, определяли пропускную способность щели и газонаполнение смеси по высоте переливного устройства. Во втором режиме нагрузки по жидкости меняли от нуля до захлебывания и определили гидравлическое сопротивление. Испытания по определению газонаполнения жидкости в переливном стакане проводили в чистой воде и с добавлением поверхностно – активных веществ – глицерина.

Исследования проводились при скоростях газа на свободном сечении аппарата 0,4 ÷ 1,2 м/с, соответствующем F – фактору 0,5 ÷ 1,4, и при плотности орошения 20 ÷ 50 $м^3/м^2 \cdot ч$. В опытах использовали ситчатые тарелки со свободным сечением 6 %; при этом скорость газа в отверстиях тарелки с диаметром Ø 4мм (в количестве 154 шт.), находилась в диапазоне 7 ÷ 20 м/с (F = 7,6 ÷ 22,7).

Использование ситчатой тарелки вызвано созданием барботажного переливного слоя, способствующего обеспечению перелива подаваемой на тарелки жидкости через переливной стакан. При этом появляется возможность изучить влияние подпора газа на стекающую жидкостную пленку.

Перед опытом оттарировали ротаметры воды и построили тарировочный график. Потом при ширине кольцевой щели 2 ÷ 10 мм проводили серии экспериментов.

Визуальное наблюдение за характеристикой газожидкостного слоя показывает, что при постоянной плотности орошения с увеличением нагрузки по газу (F–фактора) наблюдаются четыре гидродинамических режима:

1. F = 0,45 ÷ 0,65. Барботаж с крупными пузырями, слой слегка раскачивается из-за периодического выхода крупных пузырей из отверстий. За счет колебаний уровня, вода стекает через край в переливной стакан. В стакане появляется пенный слой на высоте ~100 мм. Соответствует начальной стадии пенного режима.
2. F = 0,7 ÷ 0,9. Равномерный барботажный слой. Исчезновение крупных пузырей. Пенный слой в стакане на высоте ~ 250 мм. Отдельные крупные брызги в результате пульсаций достигают высоты 220 мм. Соответствует пенному режиму.
3. F = 1,0 ÷ 1,2. Интенсивный барботаж. Пенный слой в стакане на высоте ~ 400 мм. Уровень не растет, переливной стакан вполне справляется. Возникает унос мелких брызг на высоте 300 мм от полотна тарелки. Соответствует пенному режиму.
4. F = 1,25 ÷ 1,36. Интенсивный барботаж. Увеличивается общее количество брызг при H = 150 ÷ 200 мм. Крупные брызги подлетают выше порога на 20 ÷ 30 мм. Отдельные мелкие брызги улетают на высоту до 500 мм. Уровень на тарелке и в переливном стакане не растет. Начальная стадия струйно – брызгового режима.

Можно заключить, что выбранные параметры исследования соответствует рабочему диапазону ситчатой тарелки переливного типа.

По результатам опытов установлена взаимосвязь между основными рабочими параметрами пленкообразователя жидкости.

Исследования пропускной способности переливного стакана с различной шириной щели (рис. 2) позволили определить зависимость данного параметра от высоты уровня жидкостного слоя в переливном стакане. По графику нетрудно увидеть, что с увеличением ширины щели при постоянных значениях высоты уровня жидкости пропускная способность щели увеличивается. Причем, при ширине щели 2-6 мм рост при всех уровнях медленнее, чем при ширине щели 6–8 мм. Полученные данные показывают, также влияние подпора газа на пропускную способность щелей. При малых значениях высоты уровня жидкости, разность давления газа до и после переливного стакана, равная гидравлическому сопротивлению тарелки, препятствует течению. Чем больше высота уровня жидкости, тем более интенсивно истечение жидкости через щель. Данное явление влияет на коэффициент расхода жидкости, который определяли по результатам исследований.

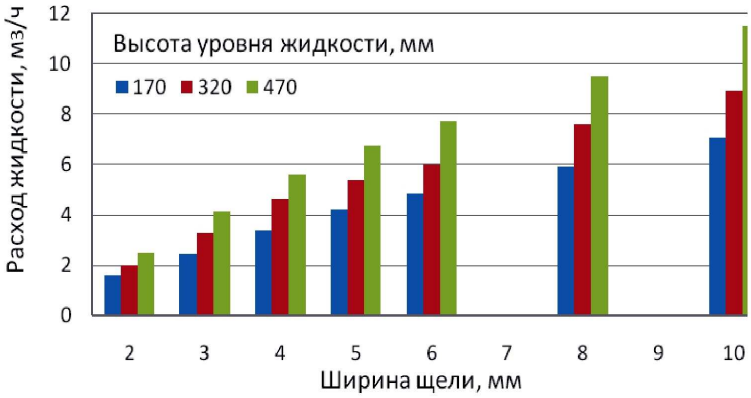


Рисунок 2 – Изменение пропускной способности кольцевой щели различной ширины при постоянном напоре

В исследованиях определяли гидравлическое сопротивление ситчатой тарелки со свободным сечением 6 % в зависимости от плотности орошения и скорости газа. Эти зависимости приводятся на рисунки 3–4. Из рисунков видно, что при максимальных значениях фактора скорости и плотности орошения гидравлические сопротивление находится в пределах~1000 Па. Это свидетельствует о том, что для истечения жидкости через щель необходима высота уровня жидкости в переливном стакане не менее 100 мм.

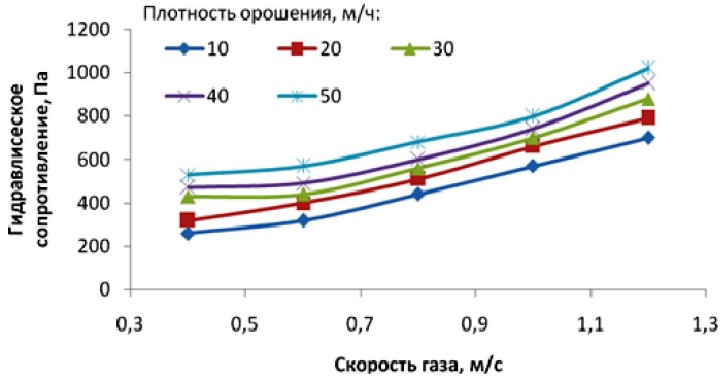


Рисунок 3 – Зависимость гидравлического сопротивления от скорости газа

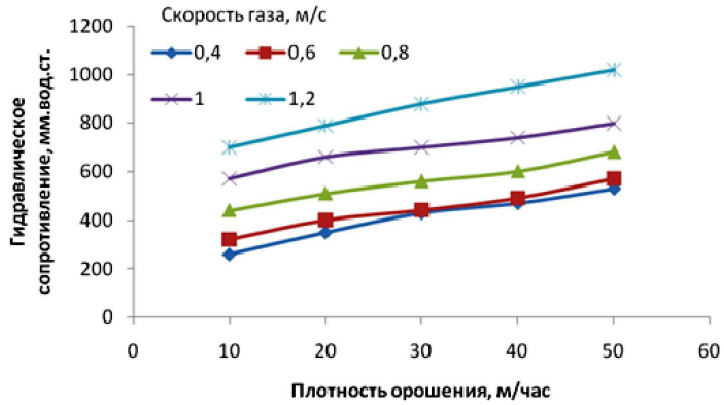


Рисунок 4 – Зависимость гидравлического сопротивления от плотности орошения

С увеличением технологических параметров – нагрузки по газу и жидкости наблюдается рост гидравлического сопротивления (рис. 3–4). При этом можно заметить, что изменение плотности орошения влияет на рост гидравлического сопротивления менее активно, нежели скорость газа. Например (рис. 3–4) при скорости газа 0,4 и 0,6 м/с при различных значениях плотности орошения гидравлическое сопротивление растет практически параллельно, при скоростях 0,8 и 1,0 м/с разность значений гидравлического сопротивления существенна.

На рисунке 5 приводится зависимости гидравлического сопротивления от высоты уровня – напора жидкости и от ширины щели переливного стакана. Естественно, с увеличением уровня слоя жидкости на тарелке и уровня жидкости в переливном стакане растет гидравлическое сопротивление тарелки. На наш взгляд, такая зависимость связана с влиянием подпора газа на течение жидкости и прохождение части газа через переливной стакан, особенно при низких значениях высоты уровня жидкости.

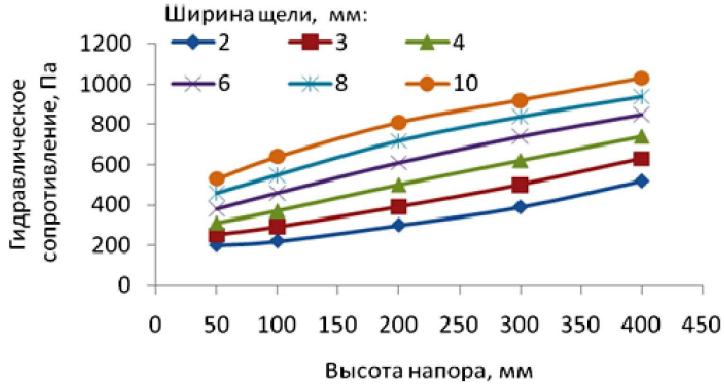


Рисунок 5 – Зависимость гидравлического сопротивления от высоты газожидкостного слоя при различных значениях ширины щели

При проведении опытов установлены значения газонаполнения газожидкостного потока по высоте барботажного слоя Характер изменения газонаполнения от плотности орошения при скорости 0,6 м/с (рис. 6) и при 1,0 м/с (рис. 7) в стакане показывает, что оба режима характеризуются наличием участков с примерно постоянными значениями газонаполнения. Необходимо отметить, что в исследованных диапазонах рабочих параметров высота жидкостного слоя с газонаполнением до 0,86 находится ниже 300 мм. Исходя из этого, максимальную высоту уровня жидкости над щелью рекомендуем принимать в пределах 300 мм. Минимальная высота жидкости в переливном стакане должна быть не менее 50 мм.

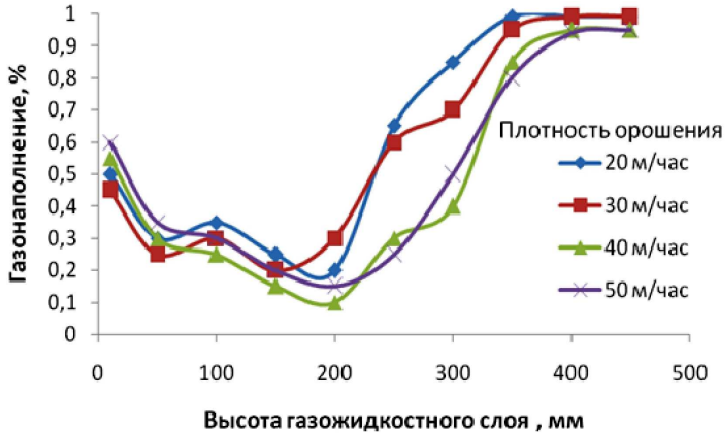


Рисунок 6 – Изменение газонаполнения по высоте газожидкостного слоя при различных значениях плотности орошения и скорости газа U = 0,6 м/с

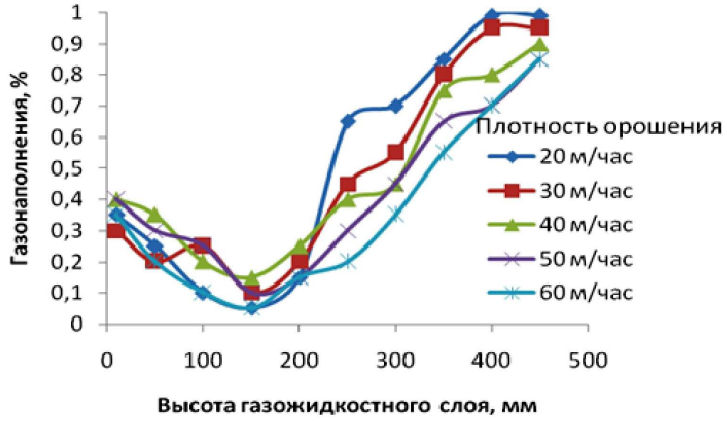


Рисунок 7 – Изменение газонаполнения по высоте газожидкостного слоя при различных значениях плотности орошения и скорости газа U = 1,0 м/с

Схема взаимодействие пленки жидкости с газовым потоком. Пленки жидкости, перекрывающие сечение аппарата и взаимодействующие с газовым потоком, оказывают воздействие, соизмеримое с дегазирующим эффектом лучших дегазирующих устройств.

Пленки жидкости, создаются распределительными устройствами, по которым жидкость перетекает в виде тонкослойного пленочного «зонта». Интенсификация процесса дегазации определяется развитой поверхностью и небольшой толщиной слоя жидкости. Плоскость основания переливного стакана располагается в газовом пространстве на 350–550 мм над уровнем поверхности жидкости.

В отсутствие газового потока в дегазационном пространстве жидкость стекает с кольца в виде свободно движущейся в радиальном направлении пленки, имеющей форму параболоида и полностью перекрывающей сечение колонны (рис. 8). Увеличение высоты уровня жидкости – напора жидкости Н от 0 до 320 мм приводит к резкому изменению координат пленки, в то время как дальнейшее увеличение напора до 470 мм вод. ст. сказывается незначительно.

При поступлении газа под пленку наблюдается некоторый подъем ее, увеличивающийся с повышением скорости газового потока. Визуально можно видеть, что основной подъем координат конца струи жидкости происходит при изменении скорости газа $U_Г$ от 0, 4 до 0,8 м/с. Дальнейшее увеличение скорости газа не приводит к значительным изменениям координат конца струи. Установлено, что при высотах

кольцевой щели S = 2–10 мм пленка жидкости устойчива и имеет разрывы только у стенок опытной колонны в местах прорыва газа. С дальнейшим увеличением высоты кольцевой щели до 16 ÷ 20 мм истечение жидкости из распределительного стакана становится неустойчивым, появляются разрывы по всей поверхности пленки. При взаимодействии ее с перекрестным потоком газа в интервале скоростей газа по сечению колонны $U_Г$ от 0,4 до 1,2 м/с наблюдается пульсационный режим истечения пленки.

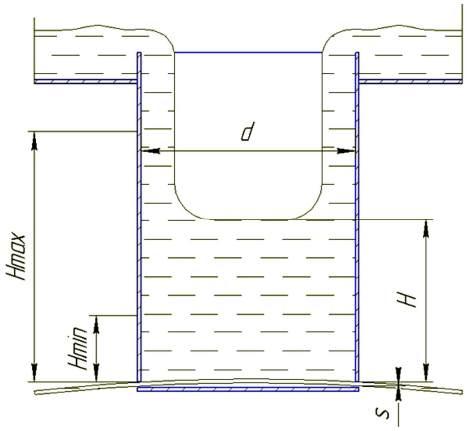


Рисунок 8 – Схема истечения жидкости в переливном стакане

Устойчивый режим истечения для приведенной конструкции распределительного устройства для кольцевой щели 10 мм наблюдается при $Q_Ж$ > 0,3 м^3/ч. В этих условиях пленка полностью перекрывает сечение аппарата. Амплитуда отклонения конца струи от среднего положения в этих режимах незначительна. Неустойчивый (пульсационный) режим истечения имеет место при $Q_Ж$ ≤ 0,3 м^3/ч. В таких режимах вследствие нарушения сплошности пленки и скачкообразного изменения ее сопротивления наблюдается пульсация, прорыв газа происходит по всей поверхности струи. Приведенные зависимости могут быть использованы при проектировании дегазаторов с расположением пленкообразователей на расстоянии друг от друга от 600 до 1500 мм.

Методика определения коэффициента расхода щели дегазатора.

Пропускная способность распределительного устройства определяется из выражения

$$Q_ж = \mu s_щ \sqrt{2gH_0}, \tag{8}$$

где μ – коэффициент расхода; $s_щ$ – площадь сечения щели, м^2; H_0 – высота столба жидкости в распределительном устройстве, м.

Количество жидкости (объемный расход), стекающей через один переливной стакан можно определить по формуле

$$q = \frac{Q_ж}{n}, \tag{9}$$

где q – расход жидкости проходящий через один переливной стакан, м^3/с; n – число переливных стаканов на одной тарелке, шт.; $Q_Ж$ – расход жидкости, орошающей колонну, м^3/с.

Учитывая, что ω = πdS, получим формулу по определению ширины щели в зависимости от расхода жидкости

$$S = \frac{q}{\mu \pi d \sqrt{2gH}}, \tag{10}$$

Коэффициент расхода щели определяли по уравнению [2]:

$$\mu = \frac{Q_ж}{S\sqrt{2gH}}, \tag{11}$$

где μ – коэффициент расхода щели; ω – площадь живого сечения щели, м^2; S – ширина щели, м; H – высота уровня жидкости в переливном стакане, м (H_{max} = 0,3 м; H_{min} = 0,05 м); d – диаметр стакана переливного устройств а, м.

По результатам обработки полученных зависимостей, отражающих взаимосвязь гидродинамических параметров, а также на основе методики расчета технологических и геометрических параметров, нами получены эмпирические формулы для определения коэффициента расхода щели.

Для исследованной конструкции переливного устройства при турбулентном режиме истечения коэффициент расхода μ может быть определен по следующим зависимостям:

$$\mu = 2{,}62\,\mathrm{Re}^{-0{,}27}\left[\frac{2gH}{\sigma_ж/(d_ш\rho_ж)}\right]^{-0{,}15}, \qquad (12)$$

Для практических целей можно пользоваться упрощенной формулой:

$$\mu = 0{,}41\,(d/S_щ)^{0{,}2}, \qquad (13)$$

где $S_щ$ – ширина щели, мм.

Формулы действительны, когда

$$\mathrm{Re} = \frac{\sqrt{2gHd}}{\nu} \geq (0{,}6 \div 2{,}5)\cdot 10^4, \qquad (14)$$

где $d_э$ – эквивалентный диаметр щели.

Формулы получены на переливном стакане размером Ø57×2,5 мм в опытах в системе воздух-вода. Отношение $S_щ/d$ находилось в пределах от 0,04 до 0,20.

Ниже, в таблице приводятся результаты расчета коэффициента расхода щели, полученные по формулам (11) и (13) при широких значениях технологических параметров. Сравнение полученных результатов показывает, что погрешность находится в пределах 8 % и предложенная нами эмпирическая формула по определению коэффициента расхода щели может быть применена для практических целей.

Таблица – Сравнение экспериментальных и расчетных величин коэффициента расхода щели

№ п/п	Ширина щели, мм	Расход жидкости, м^3/ч	Высота уровня жидкости, мм	Отношение, $S_щ/d$	Коэффициент расхода μ по формуле 11	Коэффициент расхода μ по формуле 13	Погрешность, в %
1	2	1,63	170	0,04	0,775	0,856	7,8
2	2	2,24	320	0,04	0,706	0,856	7,6
3	2	2,70	470	0,04	0,728	0,856	8,1
4	6	4,61	170	0,12	0,780	0,688	–8,2
5	6	6,0	320	0,12	0,706	0,688	–2,6
6	6	7,64	470	0,12	0,747	0,688	–7,8
7	10	6,9	170	0,2	0,683	0,621	–7,6
8	10	8,94	320	0,20	0,631	0,621	–1,7
9	10	11,50	470	0,20	0,670	0,621	–7,9

На основании приведенного исследования по определению оптимальных рабочих параметров распределителя жидкости разработан дегазатор насыщенного раствора [3].

Дегазатор был успешно применен в четвертой и пятой технологических нитках сероочистной установки «Учкыр» УДП «Газлинефтгаздобыча». Аппарат эксплуатируется для проведения процесса выветривания насыщенного раствора амина в диапазоне нагрузок по жидкости до 5000 м^3/ч. С целью увеличения эффективности дегазации в аппарате установлены пленкообразователи в количестве 6 штук. При выходе из щели толщина пленки жидкости составляет 10 мм и при достижении уровня жидкости 2,1 мм. Известно [4], что чем меньше толщина пленки, тем эффективнее происходит процесс выветривания жидкости.

Сравнение габаритных размеров показывает, что предлагаемая конструкция аппарата менее металлоемка и при этом сохраняет достаточно высокие значения эффективности. Согласно расчетам, выполненным по методике [5], в существующим экспанзере при диаметре аппарата 3,6 м и длине 9 м поверхность дегазации составляет 25,6 м^2.

В предлагаемом аппарате при диаметре аппарата 2,4 м и длине 6 м общая поверхность дегазации составляет 38,52 м^2, что на 33 % выше. Это является показателем высокой эффективности предложенного аппарата для дегазации насыщенного раствора.

Таким образом, разработанный нами дегазатор насыщенного раствора является высокоэффективным аппаратом, позволяющим проводит процесс дегазации в развитых поверхностях. Кроме этого, проведенные конструктивные изменения позволили уменьшить габаритные размеры дегазатора и снизить суммарную массу конструкции.

Литература:

1. Броунштейн Б.И., Фишбейн Г.А. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. – Л. : Химия, 1997. – 280 с.
2. Wellek R.M., Agrawal A.K., Srelleng A.H.P. Shape of liquid drops moving in liquid media // AIChE Journal. – 1996. – V. 12. – № 5. – P. 854–862.
3. Дегазатор насыщенного раствора. Патент на изобретения № IAR 04060 Государственная патентная агентство Узбекистана, Бюл. № 12, 2009 / Левш В.И., Рахмонов Т.З., Кушнер Н.И., Ражабов А.А., Варро Д.Э.
4. Рахмонов Т.З. Разработка высокоэффективного дегазатора насыщенного раствора // Химическая промышленность. – 2012. – № 8. – С. 408–411.
5. Рахмонов Т.З. Метод расчета высокоэффективного дегазатора насыщенного раствора // Химическая технология. Контроль и управления. – 2012. – № 1. – С. 28–31.

References:

1. Brownstein B.I., Fishbein G.A. Hydrodynamics, mass and heat exchange in dispersed systems. – L. : Chemistry, 1997. – 280 p.
2. Wellek R.M., Agrawal A.K., Srelleng A.H.P. Shape of liquid drops moving in liquid media // AIChE Journal. – 1996. – V. 12. – № 5. – P. 854–862.
3. Saturated solution degasser. Patent for inventions № IAR 04060 State Patent Agency of Uzbekistan, Bul. № 12, 2009 / Levsh V.I., Rakhmonov T.Z., Kushner N.I., Razhabov A.A., Varro D.E.
4. Rakhmonov T.Z. Development of a highly effective degasser of the saturated solution // Chemical industry. – 2012. – № 8. – P. 408–411.
5. Rakhmonov T.Z. Calculation method of a highly effective degasser of the saturated solution // Chemical technology. Control and management. – 2012. – № 1. – P. 28–31.

УДК 66.074.1

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЫЛЕУЛАВЛИВАЮЩЕГО АППАРАТА С ПОДВИЖНОЙ НАСАДКОЙ

●●●●●

COMPUTER STUDY OF THE EFFICIENCY OF A DUST COLLECTOR WITH A MOVABLE NOZZLE

Рахмонов Тойир Зойирович
доктор технических наук, доцент,
главный специалист по механике,
Отдел проектирования,
ООО «Лукойл-Узбекистан Оперейтинг Компани»
trahmonov@lukoil-international.uz

Рахмонов Уктам Камолович
доктор философии (PhD) по техническим наукам,
главный специалист отдела «Управление докторантурой, работа с одаренными студентами и молодыми исследователями»,
Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан
u.raxmonov72@gmail.com

Аннотация. В статье приводиться результаты компьютерного эксперимента по определению основных характеристик нового пылеулавливающего аппарата с подвижной насадкой. Теоретическим путем определены оптимальные значения рабочих параметров процесса пылеулавливания и высота рабочей зоны прямоточного аппарата, соответствующие максимальным значениям эффективности осаждения частиц субмикронного размера. Предложено уравнение для определения эффективности пылеулавливания в аппарате с учетом эффективности различных стадий осаждения. Полученные результаты служат основой при проведении исследований нового пылеулавливающего аппарата на лабораторных и промышленных установках.

Ключевые слова: пылеулавливающий аппарат, частицы субмикронного размера, компьютерный эксперимент, эффективность осаждения частиц, метод очистки, подвижная насадка, оптимальные рабочие параметры, скорость газа, плотность орошения.

Rakhmonov Toyir Zoyirovich
Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor,
Chief mechanical specialist of Design department,
LUKOIL Uzbekistan Operating Company LLC
trahmonov@lukoil-international.uz

Rakhmonov Uktam Kamolovich
Doktor of Philosophy (PhD) Technical Sciences,
Chief Specialist of the Department of Scientific Researches and developing of innovative activities,
Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan
u.raxmonov72@gmail.com

Annotation. The article presents the results of the computer experiment to determine the basic characteristics of a new dust separation apparatus with a movable showerheads. Theoretically determined optimum values of the operating parameters of dust separation process and the height of the working area once-through system, the respective maximum values of deposition efficiency of submicron size particles. An equation is proposed to determine the dust collecting efficiency of the device considering effectiveness of the various deposition steps. The results serve as a basis for the research of a new dust separation device on laboratory and industrial installations.

Keywords: dust collection apparatus, particles of submicron size, the effectivenes depositions of particle, purification method, a movable showerheads, optimum operating parameters, gas velocity, a density an irrigation.

Одними из наиболее распространенных техногенных загрязнителей атмосферного воздуха являются взвешенные частицы пыли, содержащиеся в отходящих газах промышленных предприятий.

Очевидно, что решение задачи снижения выбросов пыли в окружающую среду лежит в области усовершенствования существующего, а также разработки и внедрении нового газоочистного оборудования.

Немаловажной задачей является создание методов расчета основных характеристик пылеулавливающих аппаратов, позволяющих максимально сократить проведение экспериментальных исследований разработанного оборудования за счет применения современной компьютерной техники и программных комплексов.

Существуют два основных метода расчета мокрых пылеулавливателей: фракционный и энергетический [1].

Первый базируется на знании дисперсного состава пыли на входе в аппарат и кривой эффективности пылеулавливателя, полученной при определенном гидромеханическом режиме. В соответствие данного метода, эффективность работы конкретного аппарата характеризуется двумя параметрами: d_{50} – диаметр частиц пыли, осаждаемых в аппарате с эффективностью 50 %, мкм; и lgG_{η} –

стандартное отклонение функции распределения фракционных коэффициентов пылеулавливания для данного типа аппарата.

Энергетический метод расчета основан на зависимости эффективности работы пылеулавливателя от затрат энергии *K* на осуществление процесса очистки газов.

$$n = \ln[1/(1-\eta)] = BK^{x}. \quad (1)$$

Значения коэффициентов B и X зависят исключительно от вида улавливаемой пыли и не зависят от конструкции, размера и типа пылеулавливателя. При улавливании взвешенных частиц за счет инерционного механизма осаждения величину K обычно рассчитывают по формуле

$$K = \Delta P + P_{Ж}\frac{L}{G} = \Delta P + P_{Ж}m\ , \quad (2)$$

где m – удельное орошение м^3 жидкости м^3 газа; ΔP – гидравлическое сопротивление мокрого пылеуловителя, Па; P – давление распыляемой жидкости, Па; L – расход жидкости, м^3/час; G – расход газа, м^3/час.

В последние годы появились работы [2], указывающие на наличие зависимости величины d_{50} от энергетических затрат, называя метод вероятностно-энергетическим.

Предлагается применить данный метод получения обобщенной зависимости $d_{50} = f(k)$ для аппарата очистки запыленных газов с U-образным вводом газа [3] разработанного нами.

Прямоточные пылеулавливающие аппараты с витающей насадкой (ВН) является эффективным аппаратом для улавливания пыли из газов и особенно применим в тех случаях, когда происходит образование взвесей и осадков [4], вследствие чего аппараты других типов непригодны. При работе аппарат не забивается отложениями даже при наличие в газе смолистых веществ. Однако, практический опыт работы аппарата с ВН с сильно слипающимися аэрозолями, например аэрозолями краски, показывает, что при остановках аппарата находящаяся в опорной решетке элементы насадки, независимо от формы и материала, слипаются друг с другом, создавая единый слой, что сильно снижает надежность работы аппарата.

С целью устранения перечисленных недостатков, нами разработано устройство очистки запыленных газов [3] . В аппарате с U-образным вводом газа отсутствует опорная решетка, что снижает энергозатраты при рабочем режиме. При этом все положительные функциональные характеристики аппарата с ВН сохраняются, U-образный патрубок ввода газа не препятствует свободному витанию элементов насадки в рабочей зоне. Кроме того, при остановках аппарата, насадки под действием сил тяжести падают вниз, и находятся в слое жидкости U-образного патрубка, что предотвращает слипание элементов насадок между собой.

Для широкого промышленного использования представляют интерес исследования показателей пылеулавливания в аппарате с U-образным вводом газа. По характеру организации гидродинамического режима работ, несмотря на конструктивные особенности, исследуемый аппарат является разновидностью аппаратов с подвижной насадкой.

По данным работы [5], процесс улавливания пыли в аппарате с ПН состоит из трех стадий. Рассмотрим эти стадии применительно к аппарату с U-образным вводом газа.

Первая стадия – осаждение частиц в U-образном патрубке, обусловленное механизмом инерционного столкновения. При пуске в работу аппарата, запыленный газ, проходя через U-образный патрубок, захватывает и уносит в рабочую зону цилиндрические насадки и жидкость. Дальнейший процесс происходит в рабочей зоне пылеулавливающего аппарата.

Таким образом, степень улавливания η_1 в первой стадии незначительна, особенно при улавливании частиц размером менее 10 мкм и может не учитываться [6]. Однако можно предположить, что при изменении направления и скорости запыленного газового потока происходит укрупнение мелких частиц, за счет инерционного столкновения.

Вторая стадия – улавливание взвешенных частиц, обусловленное инерционными силами, возникающими при набегании газового потока на смоченную поверхность взвешенных насадок:

$$\eta_2 = 4{,}9\,Stk^{1?}, \quad (3)$$

где Stk – критерий Стокса, определяется по уравнению

$$Stk = \frac{d_{50}^2 \rho v_r}{18\mu_r \varphi d_k} \quad (4)$$

при условии $\eta = 0{,}5$

где ρ – плотность частиц пыли, кг/м^3; v_r – скорость газа, м/с; μ_r – динамическая вязкость газа, Па·с; d_k – диаметр капель, м.

Третья стадия – улавливание в слое витающей насадки, и характеризуется инерционно – турбулентным механизмом.

Для получения уравнения принимаем следующие допущения:

– Аппарат с витающей насадкой работает в устойчивом режиме.
– Все элементы кольцевой насадки одинаковы.
– Газовые, жидкостные потоки и насадка равномерно распределены по сечению аппарата.

С учетом допущений, эффективность очистки в основной стадии определяется по формуле:

$$\eta_3 = \frac{U_{cp}\, d_{50}^2 \rho H g}{\mu\, d_k}, \tag{5}$$

где H_g – высота динамического слоя подвижной (витающей) насадки.

Значение $V_Г$, H_g,, ΔP принимаем на основании экспериментов.

При проведении расчетов эффективности особое значение имеет параметр d_{50} (мкм), который рассчитывали по формуле из [2]:

$$d_{50} = 5945 K^{-0,645} \rho_г^{-0,5}. \tag{6}$$

Величина *K*, включающая затраты энергии на преодоление гидравлического сопротивления аппарата ΔP и подачу орошающей жидкости, определена по формуле (2).

Поскольку орошающая жидкость в исследуемый аппарат подается за счет кинетической энергии газа под незначительными давлениями, и удельное орошение составляет в пределах 0,01 ÷ 0,1, в уравнении (2) можно пренебречь вторым членом и принять $K \approx \Delta P$.

В экспериментах, $d_г$ задавали в пределах $0,5 \div 2,5$ мкм, а диаметр капли определяли по формуле [49]

$$d_K = \frac{Re_в\, \nu}{V_в} \frac{1200}{U_{cp}^{3,3}}, \tag{7}$$

где υ – кинематическая вязкость жидкости, м^2/с; $V_в$ – скорость витания капли, м/с, определяется по уравнению:

$$V_B = U_{CP}(1 - i); \tag{8}$$

$Re_в$ – критерий Рейнольдса при витании капли определяется по формуле:

$$Re_в = \frac{Ar}{\left(18 + 0,6\sqrt{Ar}\right)}. \tag{9}$$

Критерий Архимеда Ar рассчитывается с использованием уравнения

$$Ar = \frac{q\, d_k^3 (\rho_ж - \rho_г)}{\upsilon^2 \rho_г}. \tag{10}$$

Коэффициент скольжения i как отношение скорости жидкости к скорости газа имеет четкий физический смысл в прямоточных системах, и определяется по зависимости:

$$i = 2,04 \cdot 10^{-2} U_{cp} \sqrt{L}. \tag{11}$$

Таким образом, общее улавливание пыли по вероятностно-энергетическому методу составляет (при $\eta_1 = 0$)

$$\eta = \eta_2 + (1 - \eta_2)\eta_3. \tag{12}$$

Полученное уравнение позволяет определить эффективность пылеулавливания в аппарате с U-образным патрубком ввода газа с учетом эффективности различных стадий осаждения.

На основании обоснованных теоретических предпосылок с использованием вероятностно-энергетического метода разработан алгоритм расчета эффективности процесса улавливания пыли, применительно к аппарату с U-образным вводом газа [7]. В соответствии полученных уравнений (12) и алгоритма расчета нами проведен компьютерный эксперимент по определению эффективности осаждения частиц медианными размерами $0,5 \div 2$ мкм, в зависимости от скорости газового потока и плотности орошения. В эксперименте использовали частицы с плотностью 2320 кг/м^3, скорость меня-

ли в пределах от 16 – до 20 м/с и плотность орошения в диапазоне 40–100 $м^3/м^2 \cdot ч$. ($0{,}0056 \div 0{,}0168$ м/с).

В эксперименте приняты стандартные условия в системе «вода-воздух».

Анализ полученных результатов зависимости эффективности осаждения частиц, различного размера (рис. 1–6) от плотности орошения показывает, что до значениях $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ м/с наблюдаются низкие показатели эффективности осаждения частиц размером менее 1,5 мкм. При размере частиц 2 мкм и более можно получить стабильные значения эффективности осаждения в пределах 97–99 %. Значит, для эффективного улавливания частиц размером 1 мкм и менее наблюдается нехватка жидкости и требуется увеличение расхода жидкости.

Анализ результатов эффективности осаждения частиц от скорости газа можно наблюдать также по (рис. $1 \div 4$). Для получения высоких результатов осаждения необходимо увеличить скорости газа до 18–20 м/с. При этом для сохранения времени контакта фаз требуется увеличить и плотность орошения. Данные выводы подтверждаются результатами фракционной эффективности (рис. 5). При скоростях более 17 м/с частицы размером 1 мкм и более улавливается в пределах 95 %, частицы от 1 мкм до 0,5 мкм – более чем 82 %, частицы размером от 0,5 мкм до 0,3 мкм в пределах 75 %. Уменьшение размера частиц менее 0,3 мкм приводит к резкому снижению эффективности осаждения.

При экспериментах принято, что физические характеристики обоих потоков – воздуха и воды, а также характеристика частиц, и конструктивные размеры пылеулавливающего аппарата остаются постоянными.

Машинный эксперимент продолжали, задавая постоянное значение скорости газа равной 18 м/с и плотности орошения $14 \cdot 10^{-2}$ м/с. При этом варьировали значением динамической высоты газожидкостного и насадочного слоя в пределах $1200 \div 2000$ мм.

Результаты (рис. 6) показывает, что увеличения Hg положительно влияет на эффективность очистки субмикронных частиц. Так, при $Hg = 2000$ мм эффективность улавливания частиц размерами более 0,5 мкм достигает 100 %, а частиц размером менее 0,5 мкм превышает 93 %.

Это явление может быть объяснимо из физической картины процесса, так увеличение высоты динамического слоя Hg приводит к увеличению поверхности контакта фаз и увеличивается путь и время прибивания частиц в газожидкостном слое.

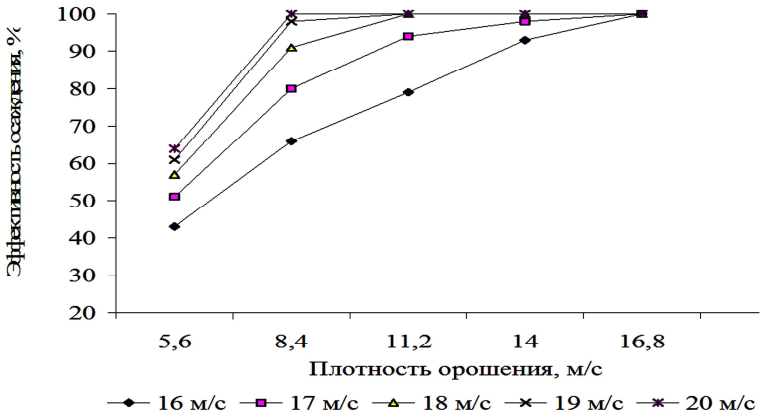


Рисунок 1 – Зависимость эффективности осаждения частиц $d_r = 2$мкм от плотности орошения $L \cdot 10^3$ м/с при скорости газа $U = 16 - 20$ м/с

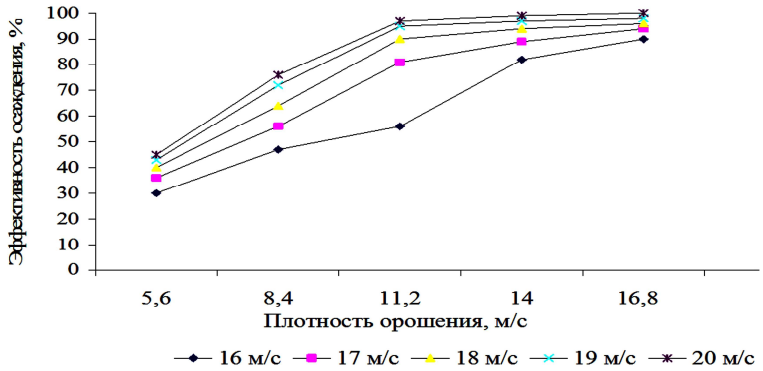


Рисунок 2 – Зависимость эффективности осаждения частиц $d_r = 1$мкм от плотности орошения $L \cdot 10^3$ м/с при скорости газа $U = 16 \div 20$ м/с

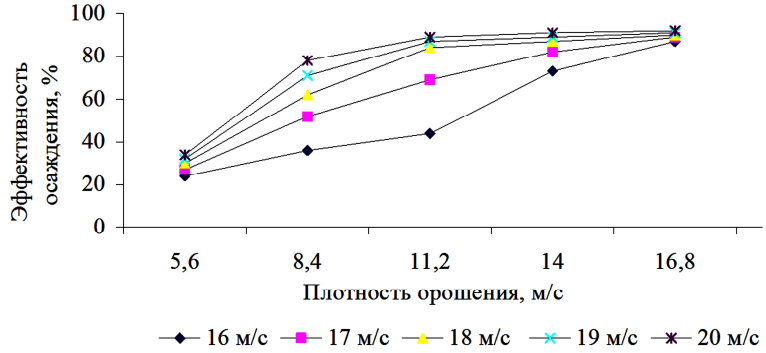


Рисунок 3 – Зависимость эффективности осаждения частиц $d_r = 0{,}5$ мкм от плотности орошения $L \cdot 10^3$ м/с при скорости газа 16 – 20 м/с

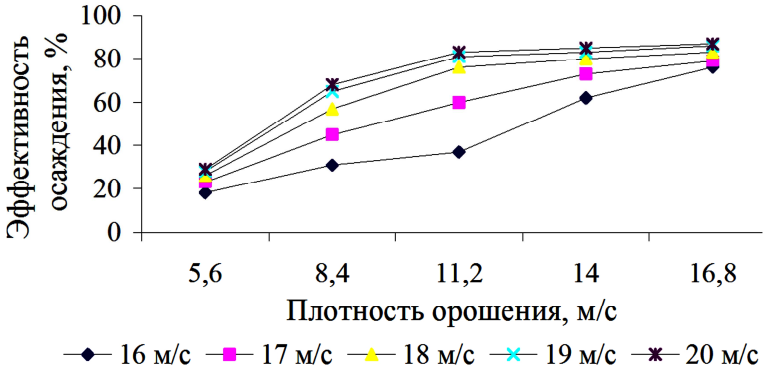


Рисунок 4 – Зависимость эффективности осаждения частиц $d_r = 0{,}3$ мкм от плотности орошения $L \cdot 10^3$ м/с при скорости газа 16 – 20 м/с

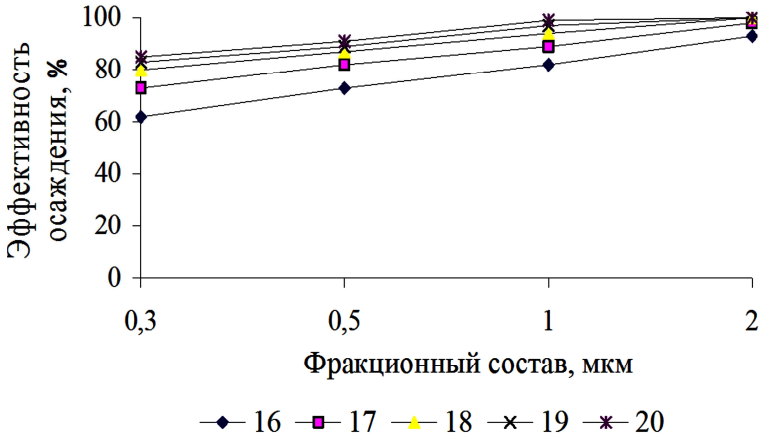


Рисунок 5 – Зависимость эффективности осаждения частиц от фракционного состава, d_r, мкм при скорости газа $U = 16 \div 20$ м/с

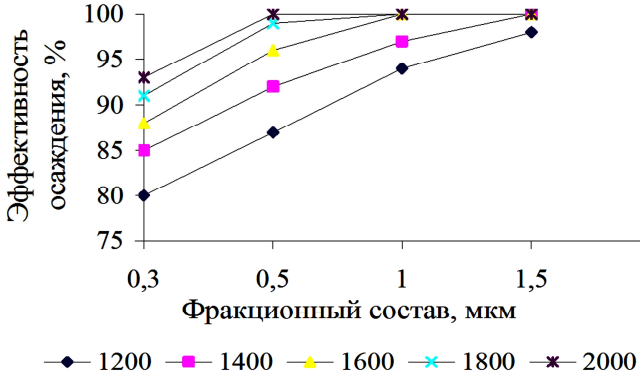


Рисунок 6 – Зависимость эффективности осаждения частиц $\eta\%$, от фракционного состава, dr, мкм при различных значениях высоты динамического слоя Hg, мм. скорость газа $U = 18$ м/с

Таким образом, на основании обоснованных теоретических предпосылок с использованием вероятностно-энергетического метода и разработанного алгоритм расчета эффективности процесса улавливания пыли, применительно к аппарату с U-образным вводом газа, проведен компьютерный эксперимент и теоретическим путем определены оптимальные значения рабочих параметров процесса пылеулавливания и высота рабочей зоны прямоточного аппарата, соответствующие максимальным значениям эффективности осаждения частиц субмикронного размера.

Полученные результаты служат основой при проведении исследований на лабораторных и промышленных установках.

Литература:

1. Вальдберг А.Ю., Сафонов С.Г. Расчет эффективности сухих и мокрых механических пылеуловителей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2005. – № 10. – С. 40–41.
2. Вальдберг А.Ю., Сафонов С.Г. Расчет циклонов с использованием вероятностно-энергетического метода // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. – № 10. – С. 14–19.
3. Рахмонов Т.З., Салимов З.С., Мухаммедов Б.И., Рахмонов У.К., Юлдашев Н.Х. Устройство для очистки запыленных газов / Государственная патентная агенство Узбекистана. Патент № IAP 038039. 12.12.2008 й.
4. Рахмонов Т.З., Салимов З.С., Умиров Р.Р. Мокрая очистка газов в аппаратах с подвижной насадкой. – Т. : Фан, 2004. –160 с.
5. Заминян А.А., Рамм В.М. Абсорберы с псевдоожиженной насадкой. – М. : Химия, 1980. –184 с.
6. Рахмонов У.К. Инерционно турбулентный механизм осаждения аэрозолей // Международная конференция «Современные проблемы газовой и волновой динамики». – М., 2009. – С. 83–84.
7. Рахмонов Т.З., Мирзарахимов М.С., Рахмонов У.К. Моделирование траектории капель в закрученном потоке // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2008. – № 2. – С. 288–291.

References:

1. Waldberg A.Yu., Safonov S.G. Calculation of the dry and wet mechanical dust collectors efficiency // Chemical and oil-and-gas machine building. – 2005. – № 10. – P. 40–41.
2. Waldberg A.Yu., Safonov S.G. Cyclone calculation using the probabilistic-energy method // Chemical and oil-and-gas machine building. – 2003. – № 10. – P. 14–19.
3. Rakhmonov T.Z., Salimov Z.S., Muhammedov B.I., Rakhmonov U.K., Yuldashev N.H. Device for dusty gases purification // State Patent Agency of Uzbekistan. Patent № IAP 038039. 12.12.2008 й.
4. Rakhmonov T.Z., Salimov Z.S., Umirov R.R. Wet cleaning of gases in the apparatuses with the moving nozzle. – T. : Fan, 2004. –160 p.
5. Zaminyan A.A., Ramm V.M. Absorbers with a pseudo-liquidated nozzle. – M. : Chemistry, 1980. –184 p.
6. Rakhmonov U.K. Inertial Turbulent Mechanism of Aerosol Deposition // International Conference «Modern Problems of Gas and Wave Dynamics». – M., 2009. – P. 83–84.
7. Rakhmonov T.Z., Mirzarakhimov M.S., Rakhmonov U.K. Drop trajectory modeling in a swirling flow // Uzbek Chemical Journal. – Tashkent, 2008. – № 2. – P. 288–291.

УДК 564.48.01

ЭФФЕКТИВНОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ ВЯЖУЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ МЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

●●●●●

EFFECTIVE FASTENING OF MOBILE SANDS WITH LOCAL MATERIALS BY LOCAL PRODUCTION

Сабуров Хурсанд Мамбетсалийевич
докторант,
Ташкентский архитектурно строительный институт
id.yug2016@gmail.com

Аннотация. Особенность строительства участков железных дорог в районах с подвижными песками выражается необходимостью выполнения пескозакрепительных работ, основной целью которых является обеспечение безопасности движения поездов. На основе проведенных предложен возможность применения вяжущих веществ на основе отходов химической промышленности.

Ключевые слова: песок, полимер, закрепитель, отход, железная дорога.

Saburov Khursand Mambetsaliyevich
Doctoral student,
Tashkent Architectural
and Construction Institute
id.yug2016@gmail.com

Annotation. The peculiarity of the construction of sections of railways in areas with moving sands is expressed by the need to perform sanding works, the main purpose of which is to ensure the safety of train traffic. On the basis of the conducted, the possibility of using binders based on chemical industry waste was proposed.

Keywords: sand, polymer, fixing agent, waste, railway.

Согласно данным ООН, засушливые земли занимают 30 % земной поверхности в более 100 странах мира, и на них в настоящее время проживает 2 миллиарда человек. С учетом нынешних темпов опустынивания, к 2025 году каждый пятый житель Земли будет проживать на территории, подверженной засухе. На данный момент по всему миру деградировано более двух миллиардов гектаров продуктивных земель, и ежегодный прирост составляет еще 12 миллионов гектаров.

В Узбекистане подвижные пески занимают около одного миллиона гектаров, двести тысяч из которых возникли в последнее время по периферии орошаемых массивов, что представляет собой серьезную угрозу активизации процессов опустынивания. Дефляции подвержены дельта Амударьи, районы в песках Сундукли, Кызылкумы, в Приаралье, что составляет более 30 % от общей территории Республики.

Опустынивание усугубляет экономические, социальные и экологические проблемы, такие как бедность, плохое здоровье, отсутствие продовольственной безопасности, утрата биоразнообразия, нехватка воды, снижение устойчивости к изменению климата и вынужденная миграция.

Актуальность исследований обосновывается еще и тем, что в результате песчаных заносов происходит ненормативное изменение состояния железнодорожного пути и ухудшение его технико-экономических показателей, нарушающих условия безопасности движения поездов, таких как изменение динамических характеристик балласта, ускоренный износ рельсов и стрелочных переводов, выдувание земляного полотна и в итоге сход подвижного состава. В годы независимости РУз построены железнодорожные линии: Навои – Учкудук, Учкудук – Бузаубай – Мискин, Бухара – Мискин. Строительство и эксплуатация этих объектов сопряжены с выполнением пескозакрепительных работ (ПЗР), которые и являются одним из способов решения указанной проблемы. Кроме того, ежегодно дистанциями пути выполняются работы по очистке занесенных песком участков железных дорог, объемы которых в среднем составляют 400 км развернутой длины путей в год. Своевременное закрепление песков могло бы свести к минимуму проведение таких мероприятий.

Получение устойчивой ветропесчаному потоку защитной корки из растворов дешевых местных материалов с возможностью пропитки как сухого, так и влажного песка позволит расширить область применения ранее используемых и новых вяжущих веществ. Внедрение результатов исследований в производство будет способствовать переходу к системной реализации принципов ресурсосбережения на всех этапах пескозакрепления, начиная с получения защитных корок и реализации рациональной экологически чистой технологии, до увеличения продолжительности ПЗР в течение года.

Целью настоящей работы является получение защитной противодефляционной корки с заданными свойствами для комплексного ресурсосберегающего закрепления подвижных песков вяжущими материалами местного производства.

Было установлено, что наиболее перспективными являются комбинированные методы пескозакрепления, использующие биологические и физико-химические способы. Особое внимание

при этом, следует уделять переходу к системной реализации принципов ресурсосбережения на всех этапах пескозакрепления, начиная с получения защитных корок и реализации рациональной экологически чистой технологии, до увеличения продолжительности пескозакрепительных работ в течение года.

В экспериментах использовался песок Южных Кызылкумов, взятых с полосы отвода железнодорожной линии Навои – Учкудук. Гранулометрический состав песков был определен стандартным методом при помощи набора сит и лабораторных весов. Было установлено, что пески относятся к хорошо отсортированным пескам с модулем крупности равным 2.

Минералогический состав кызылкумского песка исследован на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical и под бинкулярным микроскопом МБС-2. Песок состоит из: кварца – 60–63 %, альбитов – 25–26 %; кальцитов – 7–9 %, амфиболов – 2 %; биотита и др. – 0,2–0,6 %. Для определения структурно-механических свойств песков использовались стандартные методы. Химический состав вяжущих материалов (декстрина и клея КП-001) изучался на спектрометре ИК-Фурье Nicolet iS50.

На первом этапе исследований в результате экспериментальных работ, выполненных в лабораторных условиях были определены составы и возможные концентрации вяжущих веществ. Так для повышения пластичности получаемого защитного покрытия на основе фосфополиола, полученного на основе отходов химической промышленности. Концентрация фосфополиола в водном растворе вяжущего составляла 1,5 %.

Защитные корки получали путем пропитки вяжущими составами слоев сухого и влажного песка. При этом расход вяжущего состава варьировался от 0,5 до 3 л/м^2.

Полученные защитные корки, после замера их толщины, испытывали на ветроустойчивость в аэродинамической трубе с соблюдением подобия Фруда. Как показали результаты экспериментов, при равном расходе вяжущего защитная корка на влажном песке по сравнению с коркой, полученной на сухом песке после продувки имеет меньшие потери массы. При этом толщина корки на влажном песке изнашивается значительно меньше (в 2–7 раз).

Устойчивыми к ветровой нагрузке оказались защитные корки, полученные на сухом песке при расходе вяжущего не менее 2,5 л/м^2, на влажном песке устойчивость корки наблюдалась при меньшем расходе – 0,5 л/м^2. Вероятно, это является следствием увеличения толщины корки на влажном песке за счет пропитки вяжущего на большую глубину и образования защитного слоя в 2 раза большей толщины.

Учитывая, что пустыни с подвижными песками относятся по рельефу к равнинам (для равнин характерны уклоны рельефа местности 5–10°) были проведены исследования по определению требуемой величины пластической прочности для таких уклонов. Величина пластической прочности корки на уклонах 5–10^0 должна быть не меньше 5 МПа.

Так как для закрепления песков был выбран способ, сочетающий биологический и физико-химический методы, то особое внимание было уделено и тому факту, что результативность фитомелиорации возрастет при создании защитного вяжущепесчаного слоя, обладающего комплексом физико-механических свойств, необходимых для сохранения на длительное время влажности под коркой. Для этого следует создать запас влаги под защитной коркой. Очевидно, что подобное возможно обеспечить естественным и искусственным способами, то есть производить пескозакрепление после дождя или после предварительного дождевания.

Выявлен фактор влажности песка, как источник снижения расхода вяжущего для получения защитной корки на 10–15 % и увеличения периода времени, пригодного для проведения пескозакрепительных работ, что позволило усовершенствовать технологию пескозакрепительных работ путем введения операции предварительного увлажнения песчаного основания.

Физико-химическими методами исследований (рентгено-дифракционным и ИК-спектроскопией) выявлено качественное изменение характера процесса пропитки влажных подвижных песков вяжущими веществами, обусловленного преобладающим влиянием на пропитку капиллярных сил против гравитационных.

УДК 564.48.01

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАКРЕПИТЕЛЕЙ ПЕСКОВ И ПОЧВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

●●●●●

DEVELOPMENT EFFICIENT FIXATORS SANDS AND GROUND ON BASE LOCAL AND SECONDARY RESOURCE

Сабуров Хурсанд Мамбетсалийевич
Докторант,
Ташкентский архитектурно строительный институт
bjd1962@mail.ru

Палвуаниязова Дилбар Аланиязовна
ассистент кафедры «Зоология»,
Каракалпакский государственный университет

Жумабаев Бердак Айтбаевич
доцент,
Каракалпакский педагогический институт

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые возможности синтеза и применения, новых полиоловых гидрогелей на основе вторичных ресурсов в регионе Аральского моря. Показано, что проблема высыхания Аральского моря является глобальной проблемой современности. Получены сильнонабухающие полиоловые гели на основе лигносульфонатов с фосфорсодержащими соединениями, полученными на основе отходов ОАО «Наваиазот». Проведенные полевые и экспериментальные исследования показали, что разработанные полиоловые гидрогели и после трех лет полевых испытаний не теряли своих прикладных свойств.

Ключевые слова: полиол, гидрогель, набухание, отход, эрозия, Аральское море, синтез, вегетация, лигносульфонат, вода, сбережение, технология.

Saburov Khursand Mambetsaliyevich
Doctoral Student,
Tashkent Institute Architectural
and civil engineering
bjd1962@mail.ru

Palvuaniyazova Dilbar Aliniyazovna
Assistant of a Department «Zoology»,
Karakalpak State University

Jumabaev Berdak Aitbaevich
Dosent,
Karakalpak pedagogical institute

Annotation. In article are considered some possibility of the syntheses and using, new poliol gidrogel on base secondary resource in region Aral Sea. It is shown that problem dry Aral epidemic deaths are a global problem to contemporaneity. They are received strong distends poliol to gels on base lignosulphonats with phosphor containing join, got on base departure OAC «Navaiazot». Called on field and experimental studies have shown that designed poliol gidrogel and after three years of the field test did not lose their own applied characteristic.

Keywords: poliol, gidrogel, distend, departure, erosion, Aral Sea, syntheses, vegetation, lignosulphonat, water, saving, technology.

Проблема высыхания Аральского моря является глобальной проблемой современности. Эта проблема усугубляется и тем, что подвижные пески осушенного дна Арала сильно засоленные, содержать огромное количество различных вредных химических реагентов, входящих в состав различных минеральных удобрений и пыли. Одним из серьёзных факторов ухудшения экологической обстановки в регионе Аральского моря является вынос солей и пыли с территории этих районов [1].

В этом контексте, проблема закрепления засоленных песков осушенного дна Арала, создание прочных поверхностных структур, не препятствующих росту растений и защищающих от выветривания вследствие сильного аэродинамического потока, является актуальнейшей проблемой современной полимерной химии и экологии в целом [2].

В этом плане, нами проведены исследования по синтезу и разработке технологии получения водорастворимых полимерных композиции на основе лигносульфонатов с фосфорсодержащими соединениями, полученными на основе отходов ОАО «Наваиазот».

Выявлено, что в результате обработки структурообразователем почвы, трудно поддающейся механической обработке ранней весной, ее поверхность высыхает и нагревается быстрее, а нижний предел пластичности находится при более высоком уровне ее влажности. Таким образом, все процессы, особенно вспашка, значительно облегчаются и почву можно обрабатывать в более влажном состоянии. Через 5 лет после внесения разработанного полиола емкость обменного поглощения сокращается на 25−35 % первоначального ее увеличения. Кроме того, в почвах улучшенной структуры, подверженных опасности засоления, резко снижается содержание солей натрия. Для применения линейных полимеров и других структурообразователей в целях оптимального улучшения пахотного и (или) подпахотного слоя почвы представляет интерес промежуток времени, в течение которого сохраняются вызванные ими изменения физических свойств почвы. Продолжительность действия по-

лиола-структурообразователя по возможности должна совпадать с периодом, в течение которого измененные свойства почвы заметно влияют на развитие и на урожайность растений. Однако здесь часто возможны несовпадения и прежде всего в том случае, если под влиянием разработанного полиола одновременно меняется несколько свойств почвы, но продолжительность действия отдельных факторов неодинакова. Второстепенное значение имеет продолжительность действия полиола при обработке поверхности почвы, например, с целью ее временной защиты от ветровой эрозии, так как в процессе вспашки после завершения вегетационного периода разрушается противоэрозионный защитный слой, т.е. все приемы внесения в почву отходов древесины и бумажного производства в той или иной степени эффективны как почвоулучшители, но не всегда благоприятны для повышения продуктивности почв. Для выяснения влияния продолжительности процесса поликонденсации на степень набухания полиоловых гидрогелей, были исследования скорости набухания гидрогелей при различных условиях. Полученные данные свидетельствуют, о том, что с повышением продолжительности процесса поликонденсации повышается степень сшивки образующегося полиола. Конечным тестом экологической совместимости разработанного полиола, а равно и других органических отходов производства, являются их вегетационные испытания как потенциальных мелиорантов почв. Если оценить кинетику развития растений, то можно однозначно отметить, что за первые 7 суток в развитии растений визуальные различия не наблюдаются. В последующие 14 суток отмечена тенденция повышения роста клевера на субстрате из полиола, но, тем не менее, признаков явной депрессии в развитии растений отмечено не было, а отставание в их развитии у контрольных образцов (без полиола) было обусловлено дефицитом азота, фосфора и калия (N,P,K) по сравнению с субстратами, в которых присутствовал торф как мощный носитель NPK и прежде всего азота. Проведенные полевые и экспериментальные исследования показали, что разработанные нами полиоловые гидрогели и после трех лет полевых испытаний не теряли своих прикладных свойств. Немаловажным фактором является и то, что технология и методика внесения сильнонабухающих полиоловых гидрогелей проста (вносится полиол в конце октября месяца), не требует сложных технологических операции и специальной подготовки тружеников аграрной структуры и фермеров.

Таким образом, анализ выполненных ранее исследований, а также экспериментальных работ свидетельствуют, что полиол на основе лигносульфоната является потенциальным органическим ресурсом при использовании в качестве мелиоративных материалов для оптимизации агрофизикохимических свойств почв, прежде всего на территориях Аральского кризиса. Использование существующих передовых технологии – дождевание, капельное орошение и т.д. резко сократить расход оросительной воды, не требует огромных капитальных вложений, времени и переобучения сотрудников фермерских хозяйств.

Литература:

1. Мухамедгалиев Б.А. Экологические проблемы биосферы // Журнал «Экологический вестник Узбекистана». – 2011. – № 1. – С. 10–12.

2. Жумабаев Б.А. Исследование влияния новых добавок на структурообразование засоленных песков // Сб. респ. научно-технич.конф.аспирантов, докторантов и соискателей. – 2017. – С. 104–107.

References:

1. Mukhamedgaliev B.A. Ecological problems of the biosphere // Journal «Ecological herald of Uzbekistan”. – 2011. – № 1. – P. 10–12.

2. Jumabaev B.A. Investigation of the effect of new additives on the structure formation of saline sands // Sb. res. Scientific and technical conference post-graduate students, doctoral students and applicant’s conf. – Tashkent, 2017. – P. 104–107.

УДК 544

ПОДБОР АНАЛОГОВ КАТАЛИЗАТОРА ЭТЕРИФИКАЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛАКРИЛАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

●●●●●

SELECTION OF ANALOGUES OF AN ESTERIFICATION CATALYST FOR THE PRODUCTION OF BUTYL ACRYLATE USING IR SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Садретдинов Илья Фагимович
кандидат химических наук,
начальник лаборатории проблемных исследований,
ООО «Газпром нефтехим Салават»
28sif@snos.ru

Гашникова Светлана Анатольевна
ведущий специалист лаборатории проблемных исследований,
ООО «Газпром нефтехим Салават»
28sif@snos.ru

Дегтярев Павел Николаевич
магистр,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
slvvuz@yandex.ru

Аннотация. Данная статья посвящена анализу физико-химических показателей пара-толуолсульфокислоты с целью подбора аналогов базового катализатора этерификации в рамках импортозамещения.

Ключевые слова: катализатор, бутилакрилат, пара-толуолсульфокислота, аналоги, ИК-спектрометрия, ТГА-анализ.

Sadretdinov Ilya Fagimovich
Ph.D. of Chemical Sciences,
Head of laboratory,
LLC «Gazprom neftekhim Salavat»
28sif@snos.ru

Gashnikova Svetlana Anatolievna
Leading Specialist of laboratory,
LLC Gazprom neftekhim Salavat
28sif@snos.ru

Degtyarev Pavel Nikolaevich
Master,
Ufa State Oil Technical University
slvvuz@yandex.ru

Annotation. This article is devoted to the analysis of the physicochemical parameters of para-toluenesulfonic acid in order to select analogues of the base esterification catalyst in the framework of import substitution.

Keywords: catalyst, butyl acrylate, para-toluenesulfonic acid, analogues, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis.

Этерификация карбоновых кислот спиртами с получением сложных эфиров является автокаталитическим процессом, то есть сама карбоновая кислота служит катализатором. Однако при проведении этерификации в отсутствие катализатора часто не достигается необходимой глубины превращения исходных соединений. Кроме того, требуется применение растворителя, большой избыток соответствующего оксисоединения и значительные энергетические затраты.

Применение катализатора ускоряет этот процесс, увеличивая положительный заряд на карбонильном атоме углерода карбоновой кислоты и сдвигая реакцию в сторону образования сложного эфира. В качестве катализаторов реакции этерификации карбоновых кислот оксисоединениями используются разнообразные химические соединения.

Практическое применения в этих целях нашли алкилсульфокислоты, в частности бензол- и пара-толуолсульфокислоты. Однако эти соединения содержат значительное количество примесей, что осложняет их использование без предварительной очистки и достижения необходимой степени чистоты. В связи с этим вопрос подбора сырья и реагентов особенно актуален для эффективного ведения технологических процессов.

На ООО «АКРИЛ Салават» успешно освоен процесс получения бутилакрилата из акриловой кислоты и бутиловых спиртов. В качестве катализатора лицензиаром заявлена пара-толуолсульфокислота (ПТСК). Для расширения списка потенциальных поставщиков в рамках импортозамещения и поиска возможности выбора наиболее качественного сырья нами были исследованы образцы ПТСК других производителей в сравнении с базовым катализатором.

ПТСК является типичным кислотным неселективным катализатором реакций этерификации. Основными критериями эффективности ПТСК в каталитических процессах при прочих равных условиях (температура, давление, скорость удаления воды из зоны реакции и пр.) являются количество основного вещества и микропримесей в катализаторе.

В таблице 1 представлены требования к чистоте паратолуолсульфокислоте согласно технологического регламента (ТР) производства.

Таблица 1 – Требования к качеству ПТСК

Наименование показателя, единица измерения	Норма согласно технологическому регламенту ООО «Акрил Салават»
1. Внешний вид	Игольчатые кристаллы белого цвета
2. Массовая доля основного вещества, %	не менее 97,00
3. Массовая доля свободной кислоты (в пересчете на серную кислоту), %	не более 0,3
4. Массовая доля воды, %	не более 3,00
5. Массовая доля железа, %	не более 0,005
6. Массовая доля изомеров: п-толуолсульфоновой кислоты, % о-толуолсульфоновой кислоты, % м-толуолсульфоновой кислоты, %	 не менее 99,0 не более 1,0 не более 0,005

Различия между ПТСК различных производителей, при соответствии продукта требованиям регламента ООО «Акрил Салават» на производство бутилакрилата, минимальны. В связи с этим факультативно были определены некоторые дополнительные показатели, такие как зольный остаток (для оценки количества минеральных микропримесей в веществе), температура плавления (для оценки квалификации, а в данном случае содержания кристаллической воды – температура плавления моногидрата – 102–104 ^{o}C) и сняты ИК-спектры образцов.

Были исследованы образцы трех потенциальных поставщиков данного сырья. Результаты расширенного контроля показателей представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализа исследуемых образцов ПТСК

Наименование показателя, единица измерения	Базовый катализатор	Альтернативный ПТСК, пр-во Россия, образец 1	Альтернативный ПТСК, пр-во Китай, образец 2	Альтернативный ПТСК, пр-во Китай, образец 3
1. Внешний вид	Игольчатые кристаллы белого цвета	Игольчатые кристаллы белого цвета	Белый порошок	Белый порошок
2. Массовая доля основного вещества, %	97,81	97,53	99,1	99,3
3. Массовая доля свободной кислоты (в пересчете на серную кислоту), %	0,27	0,28	0,28	0,29
4. Массовая доля воды, %	0,51	0,28	0,54	1,23
5. Массовая доля железа, %	0,0044	0,0048	0,0039	0,0041
6. Массовая доля изомеров*: п-толуолсульфоновой кислоты, % о-толуолсульфоновой кислоты, % м-толуолсульфоновой кислоты, %	 99,1 0,91 0,005	 99,0 0,96 0,005	 99,7 0,61 0,0011	 99, 8 0,49 0,0026
7. Зольный остаток, % (по данным термогравиметрического анализа НТЦ)	0,6	0,6	0,4	0,3
8. Температура плавления, ^{o}C	101,5	102,1	104,8	102,5
9. ИК-спектр	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует

* данные приведены по сертификатам анализа исследуемых образцов.

Согласно полученным результатам, представленным в таблице 2, все исследуемые образцы ПТСК соответствуют требованиям регламента ООО «Акрил Салават» по внешнему виду, содержанию основного вещества, воды, железа.

Зольность ПТСК согласно регламенту ООО «Акрил Салават» не нормируется, однако ввиду значимости показателя для оценки содержания минеральных примесей в веществе, данный показатель был исследован во всех образцах. Результаты измерений зольности методом ТГ-анализа приведены в п. 7 таблицы 2. Исследования приводились на приборе TGA Q500 фирмы TA Instruments, США.

Суть метода: образец, помещенный в тигель, нагревался в инертной среде (в азоте) в печи до 600 ^{o}C со скоростью 10 ^{o}C/мин. Затем, после переключения на окислительную среду (воздух), производился подъем температуры до 800 ^{o}C и изотермическая выдержка при этой же температуре в тече-

ние 10 минут. Продувка печи газом велась со скоростью 60 мл/мин. Материал тигля – Al_2O_3. Во время нагревания образца происходила регистрация его массы.

Кроме показателя зольности по результатам термогравиметрического анализа оценивались профили термогравиметрических кривых изменения массы образца от температуры. По результатам исследования было установлено, что профиль ТК-кривых для всех образцов ПТСК совпадает, что свидетельствует о схожей степени чистоты образцов по содержанию микропримесей. На рисунке 1 приведена типовая ТК-кривая ПТСК образца 2 в качестве примера.

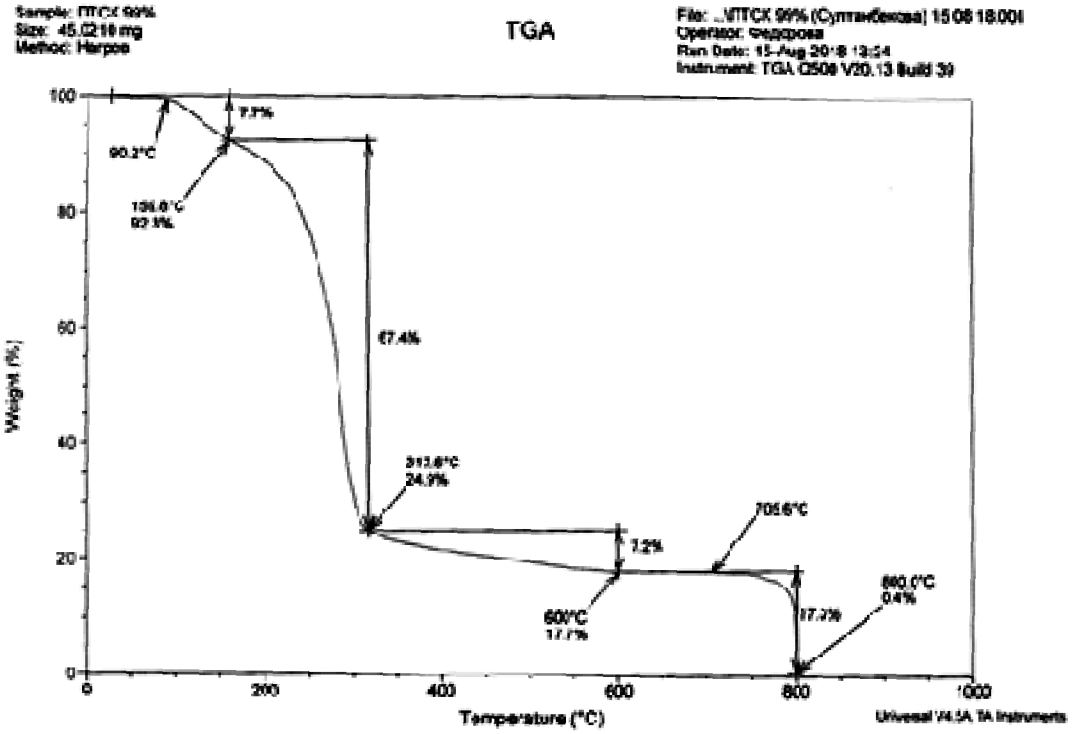


Рисунок 1 – ТГ-кривая ПТСК – образца 2

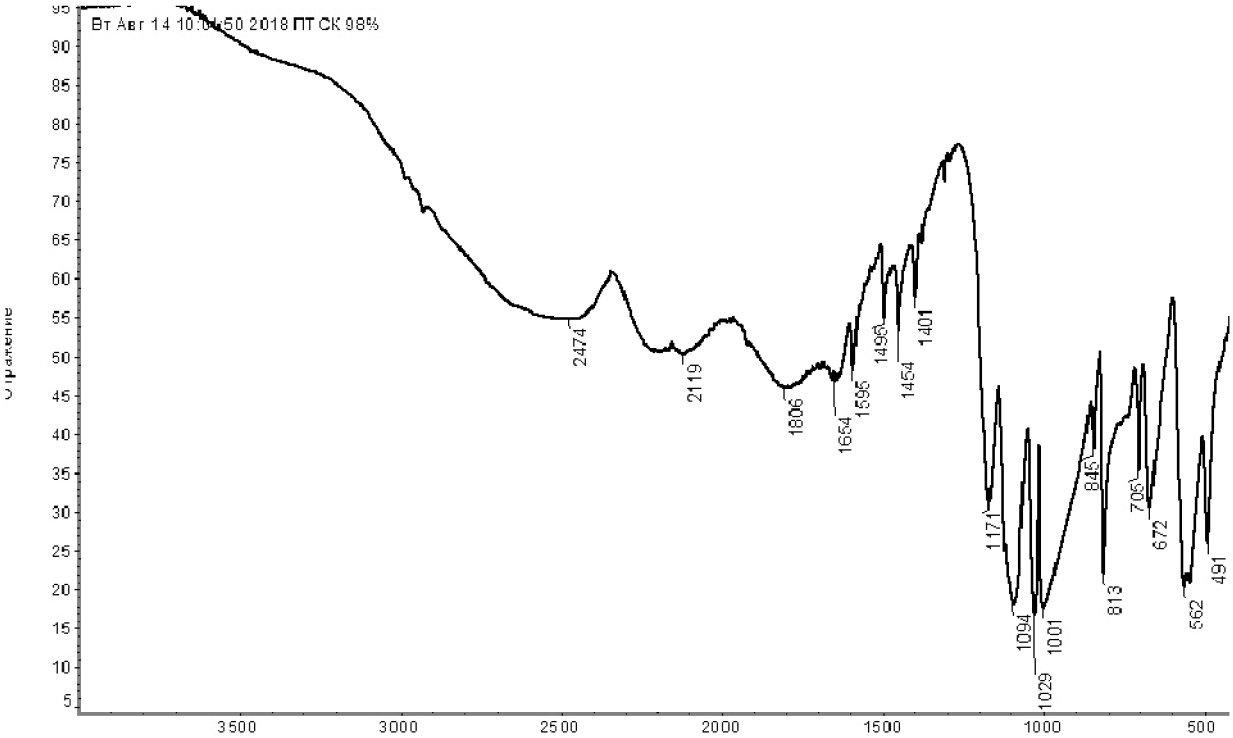


Рисунок 2 – ИК-спектр ПТСК – образца № 3

С целью подтверждения структуры и степени чистоты вещества для всех образцов ПТСК дополнительно были определены температуры плавления автоматическом приборе для измерения температуры плавления OptiMelt MPA100 и сняты ИК-спектры на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» (США) с помощью приставки Smart Orbit в области 400–4000 см$^{-1}$. Отнесение полос в ИК-спектрах проводили согласно [1, 2].

Условия снятия ИК-спектров: число сканов пробы: 64, число сканов сравнения: 64, разрешение: 4,0, усиление: 8,0, скорость зеркала: 0,6329, диафрагма: 100,0, детектор: DTGS KBr, светоделитель: KBr, источник: ИК.

По указанным параметрам все анализируемые образцы соответствуют веществу ПТСК (пп.8 и 9 таблицы 2). Типовой ИК-спектр ПТСК образца 3 приведен на рисунке 2.

Таким образом, в результате выполненных исследований было показано, что наряду с традиционными методами физико-химического анализа, применение дополнительных исследовательских методов, таких как ИК-спектроскопия и термогравиметрический анализ, возможно проведение объективной оценки альтернативных образцов ПТСК на предмет их пригодности в качестве катализаторов этерификации в производстве бутилакрилата. По результатам данного исследования все три образца альтернативных ПТСК возможно использовать в качестве катализатора этерификации.

Литература:

1. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М. : Высш. шк., 1971. – 264 с.

References:

1. Nakashini K. Infrared spectra and the structure of organic compounds / Trans. from English. – M. : Mir, 1965. – 216 p.
2. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. The use of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. – M. : Higher school., 1971. – 264 p.

УДК 543.054;504.054

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПХБ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

●●●●●

DEVELOPMENT OF AN OPTIMAL EXTRACTION SYSTEM FOR THE PRE-EXTRACTION OF PCBS FROM CONTAMINATED SITES

Селенова Б.С.
SatbayevUniversity, Казахстан, г. Алматы
selen.b.s@mail.ru

Сабырова С.Ж.
SatbayevUniversity, Казахстан, г. Алматы
sakonya_vip_96@mail.ru

Аннотация. Полихлорбифенилы (ПХБ) – соединения, обладающие рядом уникальных физических и химических свойств: высокая диэлектрическая способность, термостойкость, инертность по отношению к кислотам и щелочам. Эти свойства определили широкое использование ПХБ в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладогентов, смазочных масел и др. В июне 2007 года Казахстан ратифицировал Стокгольмскую конвенцию по стойким органическим загрязнителям (СОЗ), в соответствии с которой к 2025 году в стране должно быть утилизировано и уничтожено отходы ПХБ.
Для уничтожения хлорорганических продуктов достаточно широко используется метод сжигания. Однако этот метод энерго- и ресурсозатратный, приводит к образованию полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов.
Таким образом, анализ методик эффективного извлечения ПХБ из экологических матриц, улучшение метода экстракции и использование полученной информации для разработки промышленной технологии утилизации ПХБ и полихлорированных бензолов является актуальной задачей.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, полихлорированные бифенилы, методики извлечения, экстракция, трансформаторные и конденсаторные масла.

Selenova B.S.
SatbayevUniversity, Kazakhstan, Almaty
selen.b.s@mail.ru

Sabyrova S.J.
SatbayevUniversity, Kazakhstan, Almaty
sakonya_vip_96@mail.ru

Annotation. Polychlorinated biphenyls (PCBs) – compounds possessing a number of unique physical and chemical properties: high dielectric capacity, heat resistance, inertness in relation to acids and alkalis. These properties have determined the wide use of PCBs as dielectrics in transformers and capacitors, hydraulic fluids, coolants and coolants, lubricating oils, etc. In June 2007 Kazakhstan ratified the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), according to which PCB waste must be disposed of and disposed of in the country by 2025.
Incineration is widely used to destroy organochlorine products. However, this method is energy and resource consuming and produces polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans.
Thus, the analysis of methods for the effective extraction of PCBs from environmental matrices, the improvement of the extraction method and the use of the information obtained for the development of industrial technology for the disposal of PCBs and polychlorinated benzene is an urgent task.

Keywords: persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyls, extraction methods, extraction, transformer and capacitor oils.

Введение

Одной из важнейших экологических проблем, сопровождающих развитие научно-технического прогресса в последнее столетие, является нарастающее загрязнение окружающей среды чуждыми ей химическими соединениями, среди которых наиболее опасной является группа стойких органических загрязнителей (СОЗ). Впервые это понятие было предложено на Стокгольмской конференции, прошедшей в мае 2001 г. в г. Стокгольм (Швеция) под эгидой ООН и вступившей в силу 17 мая 2004 г. Вопросы производства и применения, импорта и экспорта, высвобождения побочных продуктов, а также проблемы накопления и удаления СОЗ из окружающей среды регулируются положениями Стокгольмской конвенции.

СОЗ характеризуются высокой токсичностью, длительным периодом полуразложения, способностью к аккумуляции в жировых тканях животных и переносу через различные среды на большие расстояния, что и определяет их высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека. Одними из самых распространенных среди стойких органических загрязнителей являются полихлорированные бифенилы (ПХБ). ПХБ – это семейство органических химических веществ, состоящих из двух бензольных колец, соединенных углерод-углеродной связью.

Отбор проб и подготовка образцов к анализу

Пробы почв были отобраны вокруг территории УККЗ и прилегающего жилого квартала (ЖК), а также в районе пруда-накопителя УККЗ, где были утилизированы загрязненный слой грунта с терри-

тории завода. В качестве контрольной точки были исследованы образцы почв земель сельскохозяйственного (СХ) назначения. Отбор проб почв проводили по методике [6]. Образцы донных отложений были отобраны согласно [7]. Образцы трансформаторных и конденсаторных масел были отобраны с трансформатора и конденсатора согласно ГОСТ IEC 60475-2014 «Жидкости изоляционные. Отбор проб» [8]. Пробы почв и донных отложений были высушены до постоянного веса, просеяны через сито (400 mesh) и упакованы. Для получения концентратов из твердых матриц провели экстракцию н-гексаном, при кипячении с несколькими порциями растворителя в аппарате Сокслета «Behr R 104S-SK» (Германия).

Результаты и обсуждения

Результаты определения степени извлечения ПХБ из образцов почв различными растворителями от времени представлены на рисунке 1. Полученные данные свидетельствуют, что оптимальным экстрагентом для полноценного извлечения ПХБ как из почв является смесь ДМСО : гексан в соотношениях 1 : 4 (табл. 1). Степень экстракции существенно зависит от времени экстракции, так во многих экстрагентах равновесие наступает только после 3,5 часа. Остальные растворители показали средний результат с показателями полноты извлечения от 71 % до 94 %.

Таблица 1 – Суммарная концентрация ПХБ в образцах почв и конденсаторном масле

Образец	Экстрагенты				
	Гексан	Бензол	ДМСО	ДМСО:гексан	
				1 : 4	1 : 2
Почва, нг/кг (Район УККЗ)	1133,2	1335,9	1256,1	1365,9	885,4
Конденсаторное масло (КМ -1), нг/мл	1034,1	1190,2	997,8	1046,1	986,1

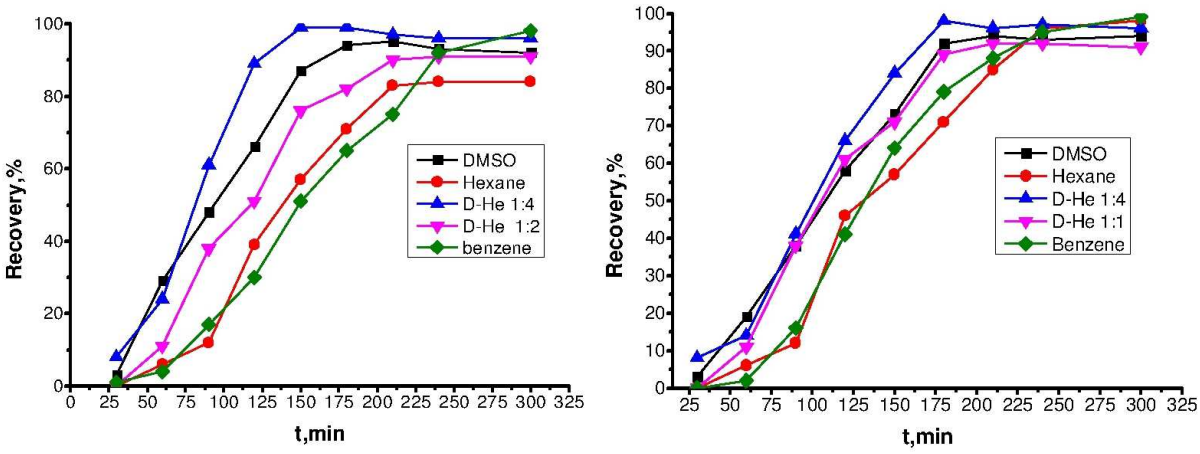


Рисунок 1 – Степень извлечения ПХБ из твердых образцов (5а) и из конденсаторного масла (5б)

Из полученных данных следует, что применяемые в экспериментальных условиях экстрагенты, не уступают классическому варианту извлечения ПХБ из почв и конденсаторных масел в аппарате Сокслета. Если учитывать, что экстракция по сокслету приводит фактически полному извлечению органических веществ из проб, в частности твердых образцов, то вполне можно надежно проводить химический мониторинг с использованием разработанных нами оптимальных экстрагентов.

Таким образом, учитывая угрозу дальнейшего распространения ПХБ в окружающей среде, а также обязательства Казахстана по Стокгольмской конвенции, в ближайшей перспективе необходимо продолжение исследований по оценке масштабов загрязнения для разработки планов действий и выбора технологий по обезвреживанию ПХБ. К числу важнейших задач относится также изучение и оценка уровня накопления ПХБ в сельскохозяйственной продукции, выращиваемой на загрязненных почвах, и оценка экологического риска.

Литература:

1. Юфит С.С. Яды вокруг нас. Цикл лекций. – М. : Джеймс, 2001. – С. 47–53.
2. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. – 1998. – № 67 (8). – С. 788–800.
3. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Опубликовано временным секретариатом Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. – UNEP, 2001. – С. 7–11.

4. Авхименко М.М. Медицинские и экологические последствия загрязнения окружающей среды полихлорированными бифенилами // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. – Вып. 5. – М. : ВИНИТИ, 2000. – С. 18–24.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – М. : Lab-Press, 2005. – С. 283–288, 475–481.
6. ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб.
7. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
8. ГОСТ IEC 60475-2014 Жидкости изоляционные. Отбор проб.

References:

1. Yufit S.S. Poisons around us. A series of lectures. – M. : James, 2001. – P. 47–53.
2. Zavankin L.N., Averyanov V.A. Polychlorobiphenyls: problems of environmental pollution and technological methods of neutralization // Uspekhi chemii. – 1998. – № 67 (8). – P. 788–800.
3. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Published by the interim secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. – UNEP, 2001. – P. 7–11.
4. Avkhimenko M.M. Medical and ecological consequences of environmental pollution by polychlorinated biphenyls // Polychlorinated biphenyls. Supertox cicants of the XXI century. – Exhibit. 5. – M. : VINITI, 2000. – P. 18–24.
5. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Sample preparation in ecological analysis. – M. : Lab-Press, 2005. – P. 283–288, 475–481.
6. GOST 28168-89 Soils. Sampling.
7. GOST 17.1.5.01-80 Nature Protection. Hydrosphere. General requirements for sampling bottom sediments of water bodies for pollution analysis.
8. GOST IEC 60475-2014 Insulating fluids. Sampling.

УДК 553.982

РОЛЬ НИКЕЛЯ В ГЕНЕЗИСЕ НЕФТИ

●●●●●

THE ROLE OF NICKEL IN THE GENESIS OF OIL

Симонян Геворг Саркисович
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры неорганической и аналитической химии,
Ереванский государственный университет
gevorg.simonyan@ysu.am

Аннотация. Показано, что нефть представляет собой сложная гетерогенная коллоидно-десперсная система, который помимо углерода и водорода, содержит также гетероэлементы и прежде всего N, S, O, Ni и V. Показано, что металлопорфириновые комплексы никеля являются эффективными катализаторами оксигенирования и эпоксидирования олефинов. Ni в свободном и связанном состояниях является катализатором и гидрирующим агентом.

Ключевые слова: абиогенная нефть, генезис нефти, никел.

Simonyan Gevorg Sarkisovich
Ph.D., Associate Professor,
Associate Professor of the Department of inorganic and analytical Chemistry,
Yerevan State University
gevorg.simonyan@ysu.am

Annotation. It is shown that oil is a complex heterogeneous colloidal-disperse system, which, in addition to carbon and hydrogen, also contains heteroelements, primarily N, S, O, Ni, and V. It is shown that metalloporphyrin nickel complexes are effective catalysts for the oxygenation and epoxidation of olefins. Ni in the free and bound states is a catalyst and a hydrogenating agent.

Keywords: abiotic oil, genesis of oil, nickel.

Нефть представляет собой сложная гетерогенная коллоидно-десперсная система, который помимо углерода и водорода, содержат также гетероэлементы и прежде всего N, S, O, Ni и V [1]. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 80–87 %, а водорода в нефтях 10–14.5 %. Из других элементов в нефтях чаще всего встречаются сера, кислород и азот. Содержание серы в нефтях достигает 0.03–8 %, кислорода – 0.02–2 %, а азота – не превышает 1 % В нефте Ni вместе с V находится в количестве до 10^{-1} % [1].

Отношение V/Ni является одним из основных параметров микроэлементного состава нефтей. Нефти резко различаются по величине V/Ni. Выделяют ванадиевые (V > Ni) и никелевые (Ni >V) типы нефтей. Никелевые – легкие с низким содержанием серы, смол и асфальтенов и азотистыми и залегают на больших глубинах, а ванадиевые нефти являются тяжелыми, высокосмолистыми, сернистыми и низкоазотистыми [2, 3].

Если содержание никеля превышает содержание ванадия в нефти (Ni/V>1), то нефтегазоносный бассейн относится к никелевому типу, если содержание ванадия меньше содержания никеля в нефти (Ni/V< 1), то нефтегазоносный бассейн относится к ванадиевому типу. Нефтегазоносными бассейнами России и прилегающих территорий с доминированием никелевых соединений являются Пенжинский (Ni/V = 4.35), Тимано-Печорский (Ni/V = 2.1) и Анадырско-Наваринский (Ni/V = 1.5). Для нефтегазоносных бассейнов Волго-Уральский (Ni/V = 0.33), Балтийский (Ni/V = 0.42), Лено-Тунгусский (Ni/V = 0.38), Охотский (Ni/V = 0.38), Западно-Сибирский (Ni/V = 0.67), Прикаспийский (Ni/V V/Ni = 0.79) и Северо-Кавказский (Ni/V = 0.84) характерны высокие концентрации ванадия, а бассейны относятся к ванадиевому типу [4, 5]. В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание никеля составляет 80 г/т. Обогащенные V, Ni тяжелые нефти Венесуэльской провинции тяготеют на севере к рудному поясу Анд, где развиты гидротермальные месторождения ванадиевых и никелевых руд. В пределах Уральского рудного пояса твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т и никель до 1200 г/т.

Соотношение концентраций V и Ni в нефтях Западного Казахстана близко к таковому Волго-Уральской провинции, а также Ирана, Кувейта, Анголы, Колумбии, Эквадора и Калифорнии. Закономерная связь V и Ni в нефтях из районов, удаленных друг от друга на тысячи километров и находящаяся в различных географических и климатических условиях, говорит о том, что эти металлы и метан,а также другие углеводороды имеют мантийное приосхождение. Содержание никеля в земной коре 0,0058 %, а в ультраосновных породах ($1{,}2\cdot10^{-1}$ %) примерно в 200 раз выше, чем в кислых ($8\cdot10^{-4}$ %). Промышленные концентрации никеля обычно ассоциируют с базитгипербазитовыми магмами, связанными с подкоровыми очагами. Ему присущи сидерофильные и халькофильные свойства. В ультраосновных породах никель связан, как правило, с оливинами, содержащими 0,13–0,41 % Ni, в которых он изоморфно замещает Fe и Mg. При наличии в магме серы никель наряду с медью и железом, обособляется в виде сульфидов. В гидротермальном процессе совместно с кобальтом, мышьяком, серой, иногда и висмутом, ураном и серебром никель образует повышенные концентрации в виде арсенидов и сульфидов. Известно 45 минералов никеля. наиболее распространёнными являются:

пентландит$(Fe,Ni)_9S_8$, никелистый пирротин $(Fe,Ni)_7S_8$, миллерит NiS, ваэсит NiS_2, никелин NiAs, раммельсбергит $NiAs_2$, хлоантит $(NiCo)As_2$, герсдорфит (NiCo)AsS, гарниерит $(Ni,Mg)OSiO_2$ H_2O, непуит или ревдинскит $3(Ni,Mg)O$ $2SiO_2$ H_2O, непуит $12NiO$ $3SiO_2$ $2H_2O$, водный арсенат никеля – аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2$ $8H_2O$ [6].

По количеству степеней окисления никел напоминает серу. Известны соединения ванадия с –1, +2, +3, +4 степенях окисления. Никел обладает способностью растворять водород, при этом образовать гидрид с –2 степенью окисления [6].

Как известно, в мантийных флюидах наряду с CH_4, NH_3, H_2S, S, N_2 присутствуют и металли в том числе V и Ni [1–3, 7]. Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, образование N-содержащих структур и, в частности, VO- и Ni-порфиринов в процессе эволюции глубинных флюидов вполне допустимо [2].

NH_3 → пиррол → порфин → VO- и Ni-порфирины.

Так, по реакции Шульте [38] в присутствии катализатора CuCl и при T = 150 °C из диацетилена и аммиака легко синтезируется пиррол:

$$C_4H_2 + NH_3 = C_4H_4NH.$$

Пиррол получается также путем пропускания ацетилена с аммиаком через раскаленную трубку.

$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow{t,\,Fe_2O_3} C_4H_4NH + H_2.$$

Пиррол по реакции Геше в присутствии воды легко превращается в пиррол –α–альдегид, который с муравьиной кислотой образует порфин. Из пиррола и муравьиной кислоты по реакции Геше-Фишера легко синтезируется порфин [8]:

$$4C_4H_4NH + HCOOH = \text{порфин}.$$

В восстановительных условиях нефтеобразования возможно наличие в этих условиях катионов ванадия и никеля, которые легко внедряются внутрь порфиринового макроцикла нефти. Комплекс порфирина с никелем – ключевая часть кофермента F430 (рис. 1), играющего важную роль в метаболизме метана у бактерий [9].

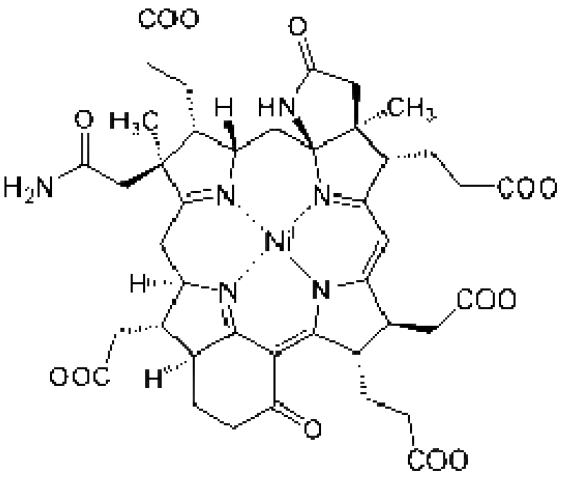


Рисунок 1 – Кофермента F430

Нефтяные металлпорфирины являются эффективными катализаторами оксигенирования и эпоксидирования олефинов [10]. Ni в свободном и связанном состояниях является катализатором и гидрирующим агентом [8].

Литература:

1. Симонян Г.С. Эндогенное образование нафтидов в свете абиогенной теории образования нефти // Научное обозрение. Технические науки. – 2016. – № 4. – С. 77–100.

2. Симонян Г.С. Роль металлопорфиринов никеля и ванадия в абиогенном образовании нефти // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 9.– С. 82–85.

3. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. О связи содержания серы и других характеристик нефти. Абиогенный вклад в нефтеобразование // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 4. – С. 3–6.

4. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – Спб. : Недра, 2005. – 372 с.

5. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогощенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 2. – URL : http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf

6. Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А. Минералы никеля и кобальта. – М. : Моск.университет, 1981. – 220 с.

7. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в эндогенном образовании нефти. Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития: монография. Книга 4 / под ред. проф. Н.А. Тарасенко. – Ставрополь : Логос, 2014. – С. 84–100.

8. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Начала Органической химии. – М. : Химия, 1970. – Т. 2. – 824 с.

9. Thauer R.K. Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson // Microbiology : journal. – 1998. – V. 144. – № 9. – P. 2377–2406. doi:10.1099/00221287-144-9-2377.

10. Агугусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н. Каталитическое оксигенирование олефинов нефтяными металлопорфиринами // Изв. ВУЗов, сер. химия и химическ. Технология. – 2010. – Т. 53. – Вып. 9. – С. 12–15.

References:

1. Simonyan G.S. Endogenous formation of naphthides in the light of the abiogenic theory of oil formation // Scientific Review. Technical science. – 2016. – № 4. – P. 77–100.

2. Simonyan G.S. The role of nickel and vanadium metalloporphyrins in the abiogenic formation of oil // Modern high technologies. – 2015. – № 9. – P. 82–85.

3. Lurie M.A., Schmidt F.K. On the relationship of sulfur content and other characteristics of oil. Abiogenic contribution to oil formation. // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2007. – № 4. – P. 3–6.

4. Yakutseni S.P. The prevalence of hydrocarbon feedstocks enriched with heavy impurity elements. Environmental risk assessment. – St. Petersburg : Nedra, 2005. – 372 p.

5. Yakutseni S.P. Deep zoning in the enrichment of hydrocarbons by heavy impurity elements // Oil and Gas Geology. Theory and practice. – 2010. – V. 5. – № 2. – URL : http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf

6. Borishanskaya C.C., Vinogradova P.A., Krutov G.A. Minerals of nickel and cobalt. – M. : Moscow University, 1981. – 220 p.

7. Simonyan G.S., Pirumyan G.P. The role of nitrogen in the endogenous formation of oil. Modern science: actual problems and development prospects: monograph. Book 4 / ed. prof. N.A. Tarasenko. – Stavropol : Logos, 2014. – P. 84–100.

8. Nesmiyanov A.N., Nesmiyanov N.A. Beginning of Organic Chemistry. – M. : Chemistry, 1970. – Vol. 2. – 824 p.

9. Thauer R.K. Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson // Microbiology : journal. – 1998. – V. 144. – № 9. – P. 2377–2406. doi:10.1099/00221287-144-9-2377.

10. Aguguseynova M.M., Abdullaeva G.N. Catalytic oxygenation of olefins with petroleum metalloporphyrins // Izv. Universities, ser. chemistry and chemical Technology. – 2010. – V. 53. – Iss. 9. – P. 12–15.

УДК 691.5:666.943

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ГЕОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ПОЛИАКРИЛАМИДА И МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

●●●●●

SYNTHESIS AND STUDY OF A NEW MODIFIER FOR A GEOPOLYMER BASED ON FORMALDEHYDE, POLYACRYLAMIDE AND SODIUM METASILICATE

Соттикулов Элёр Сотимбоевич
PhD (техника), старший научный сотрудник,
Ташкентский научно-исследовательский
институт химической технологии
elyor-s88@mail.ru

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор,
академик академии наук Республики Узбекистан,
директор,
Ташкентский научно-исследовательский
институт химической технологии

Аннотация. Получены в щелочной среде органо-гибридные модификаторы на основе формальдегида, полиакриламида и метасиликата натрия. Исследование ИК-спектроскопией полученных продуктов, при взаимодействии ПАА, формальдегида и жидкого стекла, доказывает исчезновение функциональных групп $–CH_2OH$ и образование силоксановой группы –Si–O– полученного продукта. Содержание кремнийорганических функциональных групп полученного продукта дает возможность применять его во многих направлениях.

Ключевые слова: щелочеактивация, бесцементные вяжущие, геополимер, модификатор, формальдегид, полиакриламид, метасиликат натрия.

Sottikulov Elyor Sotimboevich
PhD (technical), Senior Researcher,
Tashkent Research Institute of
Chemical Technology
elyor-s88@mail.ru

Jalilov Abdulakhat Turapovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Academician of the Academy of
Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director,
Tashkent Research Institute of
Chemical Technology

Annotation. Organo-hybrid modifiers based on formaldehyde, polyacrylamide and sodium metasilicate were obtained in an alkaline medium. A study by IR spectroscopy of the obtained products upon the interaction of PAA, formaldehyde and liquid glass proves the disappearance of the $–CH_2OH$ functional groups and the formation of the –Si–O– siloxane group of the obtained product. The content of organosilicon functional groups of the obtained product makes it possible to apply it in many directions.

Keywords: alkali activation, cementless binders, geopolymer, modifier, formaldehyde, polyacrylamide, sodium metasilicate.

В настоящее время одним из путей устойчивого развития является разработка эффективных строительных материалов. Актуальным трендом является расширение производства бесцементных вяжущих с низкими затратами энергетических, природных минеральных сырьевых ресурсов с использованием побочных продуктов и отходов промышленности. Наиболее интенсивно ведутся исследования по разработке щелочеактивированных материалов, которые отличаются от клинкерных вяжущих химическим и минеральным составом; эффективностью в решении проблем ресурсо- и энергосбережения и отсутствием выбросов загрязняющих окружающую среду веществ, в том числе CO_2; широким диапазоном сырьевой базы; повышенной стойкостью к воздействию атмосферной коррозии, химических сред, высокой температуры и радиации; широтой номенклатуры материалов на их основе и областей применения. Исследователи [1, с. 24–26] особенно подчеркивают экономические и экологические преимущества щелочеактивированных материалов (другое название – геополимеры), к классу которых относятся и разрабатываемые высококремнеземистые материалы на жидкостекольном связующем.

Автором в работе [2, с. 15–16] предложены составы жаропрочного пенобетона на основе ВКВС, где представлен комплекс модифицирующих компонентов и описан принцип их воздействия на ячеистую систему. В качестве сырья для получения вяжущей суспензии применялся кварцевый песок. С целью развития представлений о бесцементных вяжущих силикатного и алюмосиликатного состава при дальнейшем развитии данной тематики, было доказано наличие определенного количества частиц нанодисперсной фракции, что оказывает существенное влияние на улучшение эксплуатационных характеристик. Система получила название наноструктурированное вяжущее.

Для синтеза модификатора первого типа понадобится пяти литровый, двух горловый реактор, снабженный мешалкой, терморегулятором, рубашкой (с масляным обогревом) и сливным краном снизу. В реактор загружают полиакриламид – 2 % водный раствор, формальдегид – 25 % водный раствор

и закрывают крышку реактора, включают нагрев и мешалку беспрерывного перемешивания. Температуру поднимают до 50–70 ºС, затем выдерживают при температуре 70 ºС в течение 1,5 часов. После 1,5 часов реакционная масса густеет, затем в реактор наливают жидкое стекло с силикатным модулем 3.3, закрывают крышку. Реакцию продолжают в течение 250 мин при перемешивании со скоростью 200 оборотов в минуту. После завершения реакции получают маловязкую реакционную массу. Готовый модификатор охлаждают до комнатной температуры. Схема реакции показана на рисунке 1.

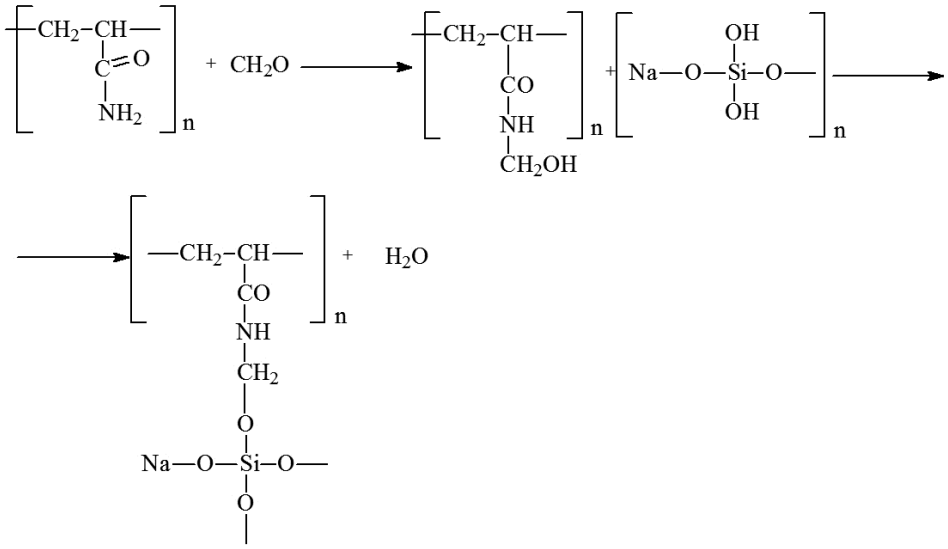


Рисунок 1 – Схема механизма реакции получения модификатора на основе формальдегида, полиакриламида и метасиликата натрия

Изучена структура и функциональные группы полученного продукта реакции методом ИК-спектроскопии. На рисунках 2, 3 показаны ИК-спектры продуктов реакции формальдегида, полиакриламида и жидкого стекла.

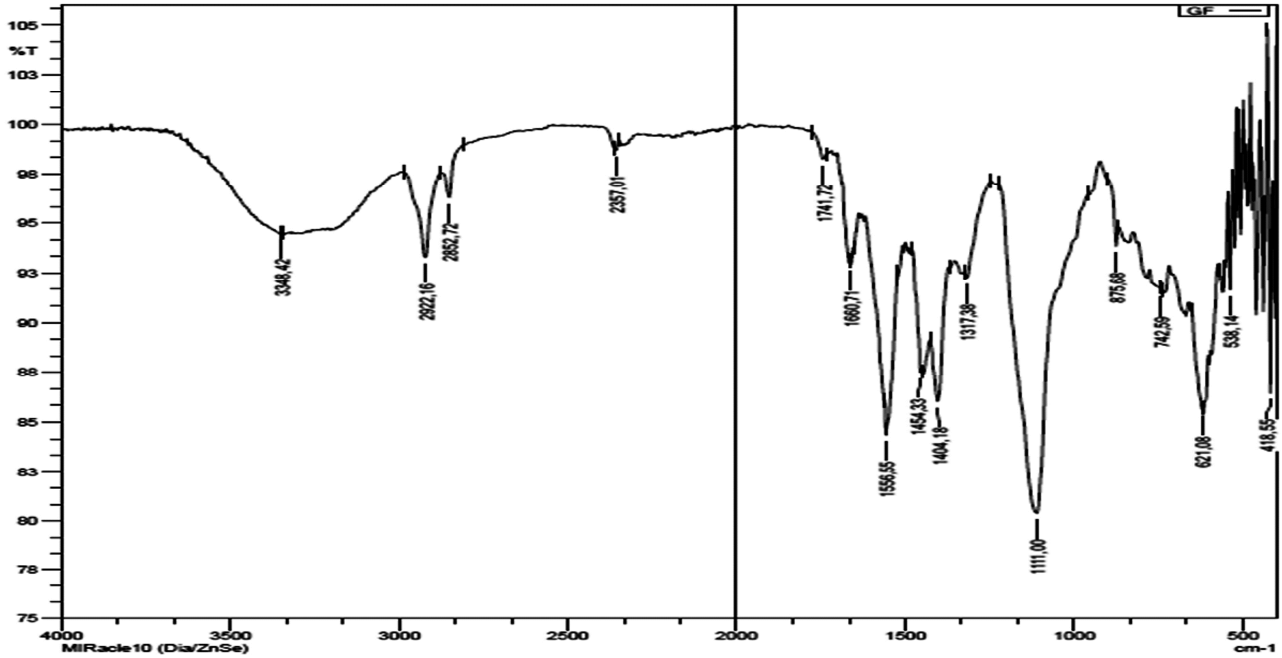


Рисунок 2 – ИК-спектр продукта взаимодействия ПАА с формальдегидом

Как видно на ИК – спектре (рис. 2) полосы поглощения, проявляющиеся в области 3200–3350 см$^{-1}$, характерны для валентных колебаний функциональных групп –ОН. У функциональной группы – CH_2 имеются полосы поглощения, характерные для симметрических валентных колебаний в области 2922 см$^{-1}$, 2852 см$^{-1}$. Кроме того, проявляющиеся полосы поглощения в области 1110 см$^{-1}$ показывают, что в структуре сырья имеется функциональная группа – CH_2OH.

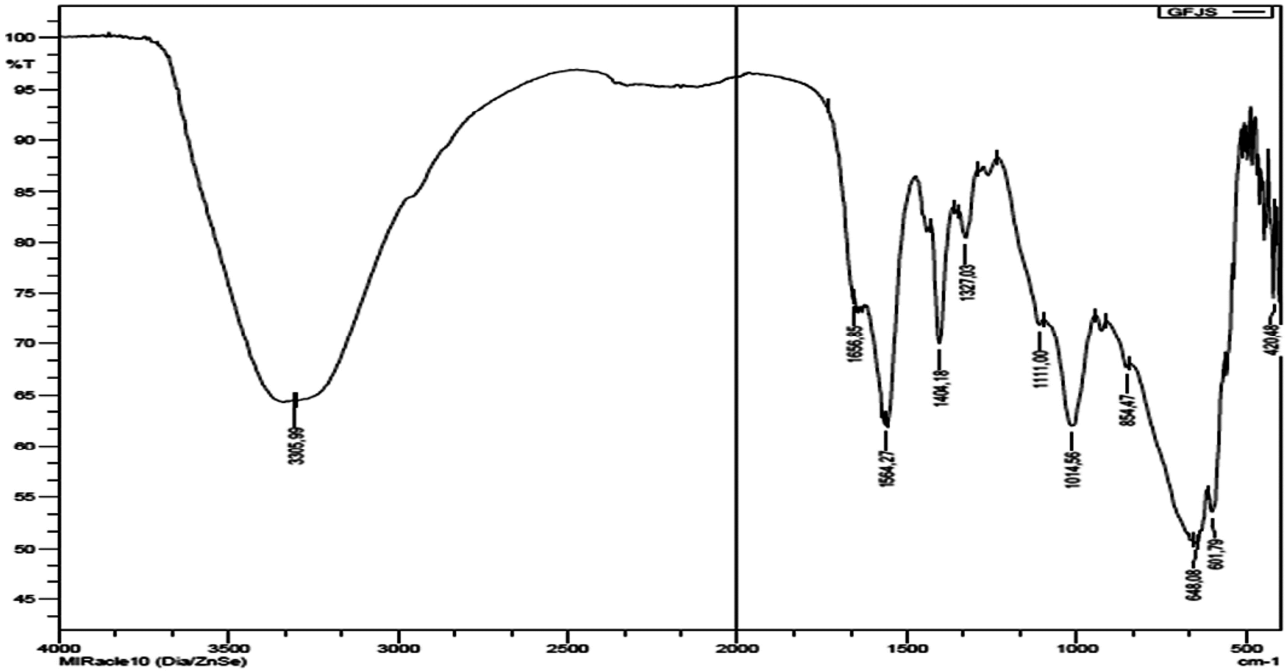


Рисунок 3 – ИК-спектр продукта модификатора на основе ПАА, формальдегида и жидкого стекла

Как видно на ИК-спектре (рис. 3) полосы поглощения, проявляющиеся в области 3200–3305 см$^{-1}$, характерны для валентных колебаний функциональных групп –ОН. У функциональной группы –СО имеются полосы поглощения, характерные для симметрических валентных колебаний в области 1404 см$^{-1}$. Кроме того, проявляющиеся полосы поглощения в области 1014 см$^{-1}$ показывают, что в структуре сырья имеется функциональная группа –Si–O-. Исходя из ИК – спектра на рисунке 3 можно сказать, что в структуре сырья, проявленная полоса поглощения в области 1110 см$^{-1}$, имеющая функциональную группу – CH_2OH не найдена, а вместо этой функциональной группы, в области полосы поглощения 1014 см$^{-1}$ проявляется силоксановая группа – Si-O-.

Таким образом, исследование ИК-спектроскопии полученных продуктов, при взаимодействии ПАА, формальдегида и жидкого стекла, доказывает, что механизм реакции идет по схеме указанной на рисунке 1. Это обосновано исчезновением функциональных групп –CH_2OH и образованием силоксановой группы –Si–O– полученного продукта. Содержание кремнийорганических функциональных групп полученного продукта дает возможность применять его во многих направлениях. Одним из них является применение этого продукта в качестве модификатора для геополимеров.

Литература:

1. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkaliactivated materials // Cement and Concrete Research. – 2015.
2. Череватова А.В. Кремнеземистые огнеупорные массы на основе пластифицированных высококонцентрированных керамических вяжущих систем : монография. – Белгород : Изд. БГТУ, 2005. – 151 с.

References:

1. Provis J.L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkaliactivated materials // Cement and Concrete Research. – 2015.
2. Cherevatova A.V. Silica refractory masses based on plasticized high-concentration ceramic binder systems : monograph. – Belgorod : BGTU Publishing House, 2005. – 151 p.

УДК: 579.6

ИНДИКАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГРУНТОВЫ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ, ПРИ СТИМУЛЯЦИИ АБОРИГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

●●●●●

INDICATORS OF RESTORATION OF UNDERGROUND WATER CONTAMINATED WITH OIL PRODUCTS UNDER STIMULATION OF INDIGENOUS MICROORGANISMS

Трусей Ирина Валерьевна
кандидат биологических наук,
заведующая лабораторией,
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева
trusey@list.ru

Гуревич Юрий Леонидович
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской Академии наук»
btchem@mail.ru

Фадеев Сергеев Валентинович
главный гидрогеолог,
ООО Минусинская гидрогеологическая партия
gidropartiya2009@yandex.ru

Ладыгина Валентина Петровна
кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской Академии наук»
btchem@mail.ru

Аннотация. Исследовано изменение гидрохимических показателей загрязненных нефтепродуктами грунтовых вод, при стимуляции роста (внесение минеральных элементов питания) аборигенных микроорганизмов. Численность аэробных (углеводородокисляющих и аммонифицирующих) и анаэробных (денитрифицирующих) микроорганизмов увеличилась на 1–4 порядка. Численность углеводородокисляющих составила 10^6–10^7 КОЕ/мл, аммонифицирующих – 10^6–10^8 КОЕ/мл, денитрифицирующих – 10^4–10^5 КОЕ/мл. Одновременно с этим в грунтовых водах изменились гидрохимические показатели. В частности, увеличилось содержание аммония (до 300 мг/дм^3) и перманганатная окисляемость (до 50 мг O_2/дм^3) грунтовых вод. В результате проведенных мероприятий линза нефтепродуктов на поверхности грунтовых вод сократилась с 0,2–0,5 м до 0,01–0,05 м.

Ключевые слова*:* грунтовые воды, нефтепродукты, биоремедиация, биостимуляция, аборигенные микроорганизмы.

Trusei Irina Valerievna
Candidate of Sciences in Biology,
Head of laboratory,
Krasnoyarsk State Pedagogical University named after V.P. Astafiev
trusey@list.ru

Gurevich Yuri Leonidovich
Doctor of Sciences in Physics and Mathematics,
Chief Researcher
Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Science”
btchem@mail.ru

Fadeev Sergei Valentinovich
Chief hydrogeologist,
JSC Minusinsk Hydrogeological Party
gidropartiya2009@yandex.ru

Ladygina Valentina Petrovna
Candidate of Sciences in Physics and Mathematics,
Researcher,
Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Science”
btchem@mail.ru

Annotation. The change of the hydrochemical parameters of groundwater contaminated with oil products was studied under the stimulation of the growth (introduction of mineral nutrients) of indigenous microorganisms. During biostimulation, the number of aerobic (hydrocarbon-oxidizing and ammonifying) and anaerobic (denitrifying) microorganisms increased by 1-4 orders of magnitude. The number of hydrocarbon-oxidizing microorganisms was 10^6–10^7 CFU/ml, of the ammonifying ones – 10^6–10^8 CFU/ml, of the denitrifying ones – 10^4–10^5 CFU/ml. At the same time, hydrochemical parameters in groundwater have changed. In particular, the ammonium content increased (up to 300 mg / dm3) and permanganate oxidizability (up to 50 mg O_2/dm^3). As a result of the measures taken, the lens of oil products on the surface of the groundwater decreased from 0.2–0.5 m to 0.01–0.05 m.

Keywords: groundwater, petroleum products, bioremediation, biostimulation, indigenous microorganisms.

Загрязнение грунтовых вод нефтепродуктами в районе городов и промышленных объектов – одна из острых проблем современной экологии [1, 2]. Нередко на поверхности зеркала

грунтовых вод наблюдаются линзы нефтепродуктов мощностью до нескольких метров [2, 3]. При восстановлении нарушенной геологической среды на начальном этапе проводится механический сбор нефтепродуктов, на последующих этапах применяются методы биоремедиации. В частности, биостимуляция – активизация роста аборигенной микрофлоры, и биоаугментация –интродукция композиций из смешанных культур углеводородокисляющих микроорганизмов [4, 5].

Сущность биостимуляции заключается в активизации аборигенных микроорганизмов-деструкторов, которые присутствуют в загрязненной среде. На практике биостимуляцию обычно осуществляют путем внесения в загрязненную зону N,P,K-содержащих удобрений [6, 7]. Для подземных экосистем и анаэробных процессов биодеградации, оценка потребностей в биогенных элементах исследована слабо, поэтому подбор эффективных доз удобрений актуален. Также отметим, что биостимуляцию часто рассматривают как вспомогательный прием, который обязательно применяют при проведении биоаугментации. Ряд авторов считают, что вклад интродуцированных микроорганизмов в деградацию поллютанта существенно меньше, чем вклад биогенных элементов [4, 8]. В связи с этим представляет интерес оценить возможности биостимуляции без использования микробных препаратов.

Цель настоящего исследования – анализ динамики гидрохимических показателей грунтовых вод, загрязненных нефтепродуктами, при стимуляции роста аборигенных микроорганизмов минеральными элементами питания.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали грунтовые воды, находящиеся на территории хранилища нефтепродуктов Абаканской ТЭЦ (Хакасия) (рис. 1). Грунты сложены из гравийно-галечных, супесчаных пород, на поверхности которых имеется техногенный слой (0,5 м). Уровень грунтовых вод изменяется в пределах 4–7 м, температура – +4–8 ºС. На начало исследования (2002 г) грунты были загрязнены смесью мазута, дизельного топлива, технологических масел, на поверхности грунтовых вод наблюдалась линза нефтепродуктов мощностью 0,2–0,5 м. Отбор проб грунтовой воды для исследования проводили из наблюдательных скважин (рис. 1).

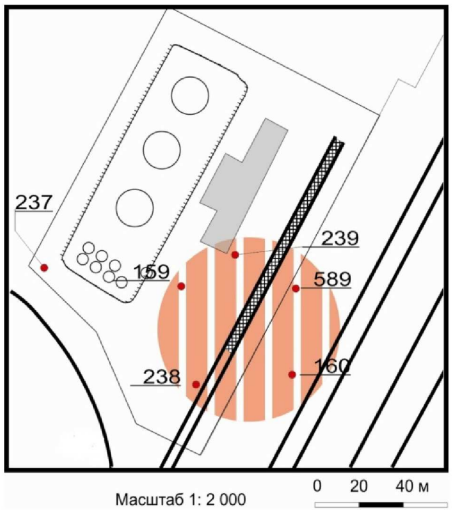


Рисунок 1 – Расположение наблюдательных скважин на территории мазутного хозяйства ТЭЦ

Восстановительные работы на объекте проводятся с 2005. Биостимуляция, в основном, включает внесение раствора минеральных элементов питания (удобрения) в грунтовые воды через наблюдательные скважины. Удобрения вносят в летне-осенний период примерно раз в месяц. Общая доза внесения удобрений на первом этапе (2005–2006 гг.) составила: нитроаммофос – 32 кг, сульфат аммония – 17,5 кг, магний сернокислый – 1,8 кг, аммофос – 1,5 кг. В последующем (с 2008 года) дозы внесения уменьшили многократно. Основными элементами подпитки микрофлоры служили азот нитратный и фосфор. В большей степени удобрения вносят в скважину 159, находящуюся в области максимального загрязнения, а также в скважины 237 и 238, расположенные выше остальных по току грунтовых вод.

Численность (по числу КОЕ) аэробных микроорганизмов (аммонифицирующих и углеводородокисляющих) определяли путем высева в многослойный агар, анаэробных (денитрифицирующих) – методом предельных разведений [9]. Аммонифицирующие (гетеротрофные) бактерии выделяли на пептонном агаре, углеводородокисляющие – на минерально-солевой среде с нефтью, среда для денитрифицирующих: пептонный агар (1,35 %), KNO_3 (0,5 %) и индикатор (бромтимолблау) [9]. Химический анализ грунтовой воды проводили по стандартным методикам на фотометре КФК-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В целом в грунтах обнаружены аэробные и анаэробные аборигенные микроорганизмы, которые способны к деградации нефтепродуктов в условиях низких температур. При внесении удобрений фиксировали увеличение численности аэробных углеводородокисляющих микроорганизмов с 10^4 до 10^7 КОЕ/мл [9]. Общее число гетеротрофных (аммонифицирующих) бактерий увеличилось с 10^4 до 10^8 КОЕ/мл. Также, при внесении удобрений, увеличилась численность анаэробных бактерий, в большей степени – денитрифицирующих на 1–4 порядка, их численность достигала 10^4–10^5 КОЕ/мл [9]. В целом, увеличение численности на несколько порядков происходило без внесения микробных препаратов только за счет активизации потенциала аборигенной микрофлоры.

Одновременно с увеличением численности микроорганизмов изменялись гидрохимические показатели грунтовых вод, что свидетельствовало об интенсификации биодеградации нефтепродуктов определенными эколого-трофическими группами микроорганизмов. В частности, в очаге загрязнения увеличилось содержание аммония до 50–316 мг/дм^3. Увеличение концентрации аммония наблюдали в разных скважинах в течение всего периода биостимуляции, при этом отмечали периодичность (рис. 2). Первый всплеск содержания аммония наблюдали после внесения биогенных элементов в июле-сентябре 2005 г. биостимуляции (2005–2006 гг.), второй – в период 2008–2012 гг. С 2014 по 2018 наблюдали колебания концентрации аммония в скважине 239, которая отличалась высокой замазученностью и самой низкой скоростью фильтрации воды. Как правило, после высоких концентраций аммония происходило снижение уровня загрязнения в скважинах. Так в скважине 239 восстановилась фильтрация грунтовых вод. Значительное увеличение концентрации аммонийной формы азота связано с разрушением азотсодержащих нефтепродуктов микроорганизмами, и, неизбежно при проведении биоремедиации грунтов с высоким уровнем загрязнения.

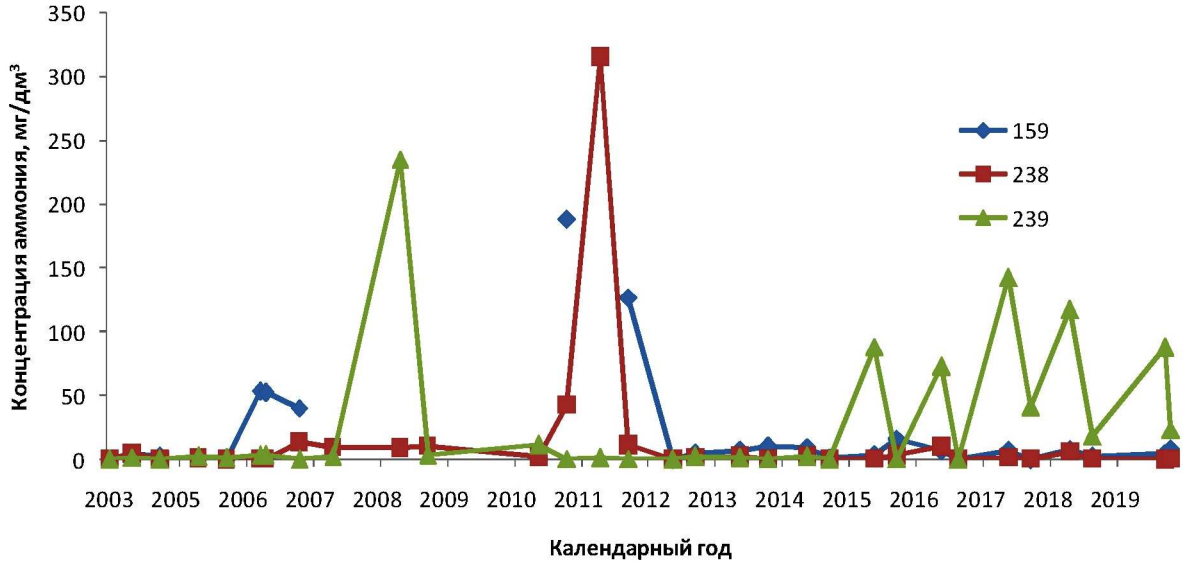


Рисунок 2 – Динамика концентрации аммония в грунтовых водах загрязненных нефтепродуктами при проведении биостимуляции

На периферии загрязненной зоны, накопление аммония не фиксировали, здесь происходило противофазное изменение содержания аммония и нитрата (рис. 3). Такой характер изменения трех форм азота свидетельствует об активности соответствующих микробиологических процессов: биодеградации азотсодержащих нефтепродуктов с выделением аммония; нитрификации (окисление аммония в нитрат) и денитрификации (восстановление нитрата до свободного азота).

Приуроченность колебаний концентрации аммония и нитрата к периферии загрязненной области объясняется тем, наличием в этой области кислорода, необходимого нитрифицирующим бактериям. В центре загрязненной зоны, содержание кислорода снижено, в результате процесс нитрификации тормозится, что приводит к накоплению аммония. Благодаря нитрификации на периферии, высокие концентрации аммония не выносились за пределы загрязненной зоны.

В период 2005–2006 гг. перманганатная окисляемость грунтовых вод увеличилась с 0,11–6 мг O_2/дм^3, а в последующем до 50 мг O_2/дм^3 (рис. 4). Это связано с биоразложением нефтепродуктов и соответствующим ростом содержания легкоокисляемых органических соединений. Растворимый органический углерод в грунтах, загрязненных углеводородами, может быть представлен полисахаридами, гуминовыми и фульвокислотами, низкомолекулярными органическими кислотами и другими соединениями [10]. Высокие значения перманганатной окисляемости наблюдали на протяжении всего периода исследований, включая 2019 г. Это свидетельствует о том, что процесс восстановления геологической среды еще не достиг фонового уровня.

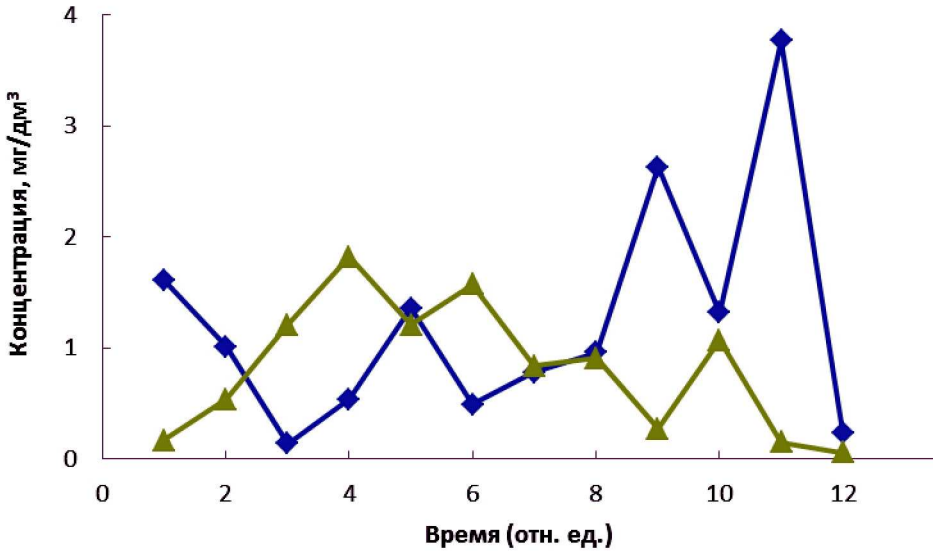


Рисунок 3 – Динамика концентраций аммония (♦) и нитрата (▲) в грунтовой воде из скважины 589 (период с апреля 2004 по октябрь 2010 гг.).

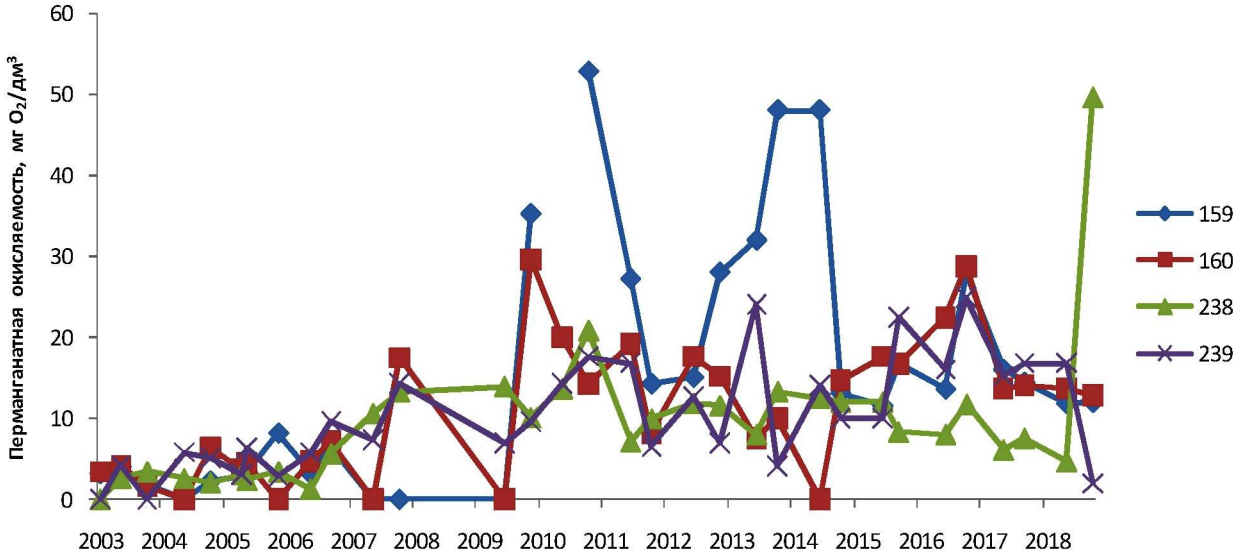


Рисунок 4 – Динамика перманганатной окисляемости грунтовых вод, загрязненных нефтепродуктами

Проведение биоремедиационных мероприятий в период 2005–2006 гг. привело к снижению концентрации нефтепродуктов в грунтовых водах на всем проблемном участке с 500–120 мг/дм^3 до 10–1,5 мг/дм^3 [4, 10]. Следует отметить, что концентрация нефтепродуктов в наблюдательных скважинах изменяется в зависимости от времени года и метеорологических условий. Несмотря на тенденцию снижения, периодически наблюдались повышенные концентрации нефтепродуктов. Со временем это происходило только в отдельных скважинах. В 2019 г. на поверхности грунтовых вод в скважинах 159 и 160 был слой нефтепродуктов мощностью менее 0,01–0,05 м. В скважинах 237, 238 и 239 слой отсутствовал, концентрация нефтепродуктов составляла 15–0,1мг/дм^3.

Таким образом, при проведении биоремедиационных мероприятий в грунтовых водах, загрязненных нефтепродуктами, получена оценка изменения микробиологических и гидрохимических показателей. Показано, что внесение минеральных элементов питания стимулирует развитие аборигенной микрофлоры, и численность ее увеличивается на 1–4 порядка без внесения коммерческих биопрепаратов. Активизируется весь комплекс микроорганизмов, способный к деградации нефтепродуктов, как в аэробных, так и анаэробных условиях. Это, представляется важным, поскольку, доступность кислорода в грунтах ограничена, что тормозит окисление нефтепродуктов аэробной микрофлорой. Активизация эколого-трофических групп микробного сообщества привела к изменению гидрохимических показателей грунтовых вод. В частности увеличилось содержание аммония и перманганатной окисляемости, свидетельствующее о разрушении нефтепродуктов. В целом значительное снижение содержания нефтепродуктов (более чем в 100 раз) произошло при участии только аборигенной микрофлоры.

Литература:

1. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами / Н.С. Огняник [и др.]. – Киев : [А.П.Н.], 2006. – 278 с.

2. Оценка загрязнения подземных вод на территории СФО нефтепродуктами / Ю.В. Макушин [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 7. – С. 45–48.

3. Анализ содержания ионов нитрата и аммония при биоремедиации грунтовой воды, загрязненной нефтепродуктами / И.В. Трусей [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 2. – С. 205–211.

4. Atlas R. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation // Marine Pollution Bulletin. – 1995. – № 31. – P. 178–182.

5. Биодеструкция нефти отдельными штаммами и принципы составления микробных консорциумов для очистки окружающей среды от углеводородов нефти / А.А. Ветрова [и др.] // Известия Тульского государственного университета Естественные науки. – 2013. – Вып. 2. – Ч. 1. – С. 241–257.

6. Hazen T.C. Biostimulation // In: Timmis K.N. (eds.) Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_355.

7. Biostimulation of Indigenous Microbial Community for Bioremediation of Petroleum Refinery Sludge / J. Sarkar [et al.] // Frontiers in Microbiology. – 2016. – V. 7. doi: 10.3389/fmicb.2016.01407.

8. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil / M. Wu [et al.] // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2016. – V. 107. – P. 158–164

9. Трусей И.В. Стимуляция in situ автохтонных психрофильных и мезофильных микроорганизмов для биоремедиации грунтов, загрязненных нефтепродуктами : дис. … канд. биол. наук: 03.02.08. – Иркутск : Иркутский государственный университет, 2018. – 178 с.

10. Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding / H.I. Essaid [et al.] // Ground Water. – 2011. – V. 49. – № 5. – P. 706–26. doi: 10.1111/j.1745-6584.2009.00654.x.

References:

1. Basics of studying the geological environment pollution by light oil products / N.S. Ognjyanik [et al.]. – Kiev : [A.P.N.], 2006. – 278 p.

2. Assessment of groundwater pollution in the SFB territory by oil products / Yu.V. Makushin [et al.] // Exploration and protection of mineral resources. – 2007. – № 7. – P. 45–48.

3. Analysis of the nitrate and ammonium ions content at bioremediation of the ground water contaminated with oil products / I.V. Trusey [et al.] // Chemistry for sustainable development. – 2017. – V. 25. – № 2. – P. 205–211.

4. Atlas R. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation // Marine Pollution Bulletin. – 1995. – № 31. – P. 178–182.

5. Biodestruction of oil by individual strains and the principles of microbial consortia for environmental purification of oil hydrocarbons / A.A. Wind [etc.] // Izvestia Tula State University Natural Sciences. – 2013. – Issue. 2. – Part 1. – P. 241–257.

6. Hazen T.C. Biostimulation // In: Timmis K.N. (eds.) Handbook of Hydrocarbon and Li-pid Microbiology. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_355.

7. Biostimulation of Indigenous Microbial Community for Bioremediation of Petroleum Refinery Sludge // In: Timmis K.N. (eds.) Handbook of Hydrocarbon and Li-pid Microbiology. Sarkar [et al.] // Frontiers in Microbiology. – 2016. – V. 7. doi: 10.3389/fmicb.2016.01407.

8. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil / M. Wu [et al.] // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2016. – V. 107. – P. 158–164

9. Cowards I.V. Stimulation in situ of the autochthonous psychophilic and mesophilic microorganisms for bioremediation of the soils contaminated with oil products : dis.... Cand. of Sciences: 03.02.08. – Irkutsk : Irkutsk State University, 2018. – 178 p.

10. Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding / H.I. Essaid [et al.] // Ground Water. – 2011. – V. 49. – № 5. – P. 706–26. doi: 10.1111/j.1745-6584.2009.00654.x.

УДК 681.5

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ГАММЕРШТЕЙНА В УПРАВЛЕНИИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННОЙ

●●●●●

APPLICATION OF THE HAMMERSTEIN MODEL IN RECTIFICATION COLUMN MANAGEMENT

Тугашова Лариса Геннадьевна
кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры автоматизации
и информационных технологий,
Альметьевский государственный нефтяной институт
tugashova@yandex.ru

Аннотация. Выполнен обзор способов управления установками переработки нефти. Отмечены особенности процесса ректификации нефтеперерабатывающей установки малой мощности. Осуществлен выбор входных и выходных параметров объекта исследования. Для улучшения качества управления установкой предложено применять модель Гаммерштейна в управлении. Выполнена идентификация параметров нелинейной и линейной частей модели Гаммерштейна для нефтеперерабатывающей установки малой мощности. Полученная модель позволяет исследовать влияние различных воздействий на управляемые параметры. Инструментом моделирования выбран программный продукт Matlab.

Ключевые слова: ректификация, управление по модели, модель Гаммерштейна, динамическая модель, параметр.

Tugashova Larisa Gennadyevna
Ph. D. in Technical Sciences,
Senior Lecturer of Department of automation and information technology,
Almetyevsk State Oil Institute
tugashova@yandex.ru

Annotation. The review of methods for managing oil refining plants is performed. The features of the process of rectification of a low-capacity oil refining plant are noted. The choice of input and output parameters of the research object was made. To improve the quality of installation management, it is proposed to use the Hammerstein model in management. Identification of parameters of the nonlinear and linear parts of the Hammerstein model for a low-power oil refining plant is performed. The resulting model allows us to study the effect of various actions on the managed parameters. The software product Matlab was selected as the modeling tool.

Keywords: rectification, model management, Hammerstein model, dynamic model, parameter.

При управлении нефтеперерабатывающими установками важным условием является выполнение требований к качеству получаемых нефтепродуктов при поддержании технологических параметров на заданных значениях.

При управлении ректификационными установками по различным критериям с целью стабилизации качества нефтепродуктов осуществляются следующие виды управления.

1. Управление на основе типового проектного решения, когда выполняется измерение технологических параметров сырья, выпускаемой продукции и стабилизация технологических параметров в соответствии со значениями, указанными в регламенте. Недостаток такого управления состоит в том, что при использовании результатов лабораторного анализа качества нефтепродуктов возможен выпуск некондиционной продукции, так как отбор проб и лабораторный контроль выполняется с определенной частотой. В случае применения одноконтурных систем не учитывается взаимное влияние параметров. В работе [1] для стабилизации качества продукции установок первичной нефтепереработки приведены двухконтурные схемы регулирования на установках первичной переработки нефти.

2. Адаптивное и робастное управление. Например, в работе [2] выполнен анализ проблемы разработки робастной многомерной системы управления многокомпонентными нефтяными ректификационными колоннами. Предложен алгоритм синтеза системы автоматического управления (САУ) на базе линейно-квадратичного регулятора.

3. Управление с применением нечетких и нейронечетких регуляторов. Например, в статье [3] предлагается система управления показателями качества продукции атмосферной нефтеперерабатывающей установки с нечетким регулятором. В качестве объекта управления предложено применить искусственную нейронную сеть (ИНС) прямого распространения, на вход которой подаются значения изменения управляющих воздействий: расходов перегретого пара, подаваемого в атмосферную колонну; острого орошения колонны; циркуляционного орошения; перегретого пара, поступающего в отпарную колонну. На выходе определяются значения температур начала и конца кипения фракции 120–180 ºС. Величины рассогласования поступают на вход регулятора на основе нечеткой логики.

4. Системы управления с компенсаторами и типовыми регуляторами. Например, в работе [4] предложена система управления процессом ректификации, содержащая датчики расходов, темпера-

туры, давления, уровня, сумматоры, блок материального баланса, анализатор состава, регуляторы, компенсаторы возмущений по расходу и составу сырья, компенсаторы перекрестных связей. Следует отметить, что при применении компенсаторов затруднительна практическая реализация.

5. Применение в алгоритмах управления математических моделей процесса. Например, в статье [5] приведено описание применения в управлении ректификационной колонной эталонной модели. В управлении крупными нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) применяются системы усовершенствованного управления с применением прогнозирующих моделей (*Profit Controller* (*Honeywell*), *exaSMOC* (*Yokogawa*) и др.). Динамическая модель процесса строится по экспериментальным данным по всем регулируемым величинам от всех управляющих воздействий и наблюдаемых возмущений. В работе [6] предложен метод управления по модели малым НПЗ в условиях переменного расхода и состава сырья.

Применяются также регуляторы с внутренней *Internal model control* (*IMC*)-моделью [7]. В этом случае регулятор представляет собой инвертированную модель объекта управления, которую не всегда возможно получить.

В работах [8, 9] для определения показателей качества нефтепродуктов получены модели виртуальных анализаторов показателей качества. В статье [10] математические модели для определения показателей качества нефтепродуктов (температур начала и конца кипения) используются как ограничения при решении задачи оптимизации энергетических затрат на маломощной нефтеперерабатывающей установке.

С целью учета нелинейности и многосвязности параметров при управлении атмосферной колонной маломощной нефтеперерабатывающей установки предлагается применение модели Гаммерштейна в управлении. При построении модели учитывались особенности нефтеперерабатывающей установки малой мощности, а именно, организация потоков циркуляционного орошения.

Так как провести эксперимент по снятию динамических характеристик на действующей установке сложно, в качестве источника экспериментальных данных использовалась динамическая модель процесса ректификации нефти малого НПЗ, состоящая из системы уравнений материальных и тепловых балансов [11]. С целью выделения нелинейной части проведен виртуальный эксперимент. По полученным массивам значений входных и выходных параметров построена модель атмосферной колонны нефтеперерабатывающей установки в виде модели Гаммерштейна, приведенной на рисунке 1.

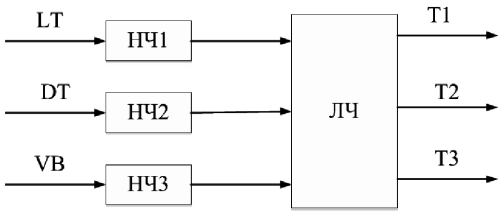


Рисунок 1 – Структура модели Гаммерштейна: T1, T2, T3 – температуры соответственно верха колонны (бензиновой фракции), дизельной фракции, низа колонны (мазута); НЧ1, НЧ2, НЧ3 – нелинейные части; ЛЧ – линейная часть; DT – расход дизельного топлива; LT – расход острого орошения; VB – расход перегретого пара

Выведены зависимости для нелинейных частей по каждому каналу управления в виде статических характеристик. Вычислены коэффициенты моделей по каждому каналу управления. На рисунке 2 для примера приведен график статической характеристики по каналу «расход дизельного топлива – температура дизельного топлива» (модель – сплошная линия, эксперимент – отдельные отсчеты).

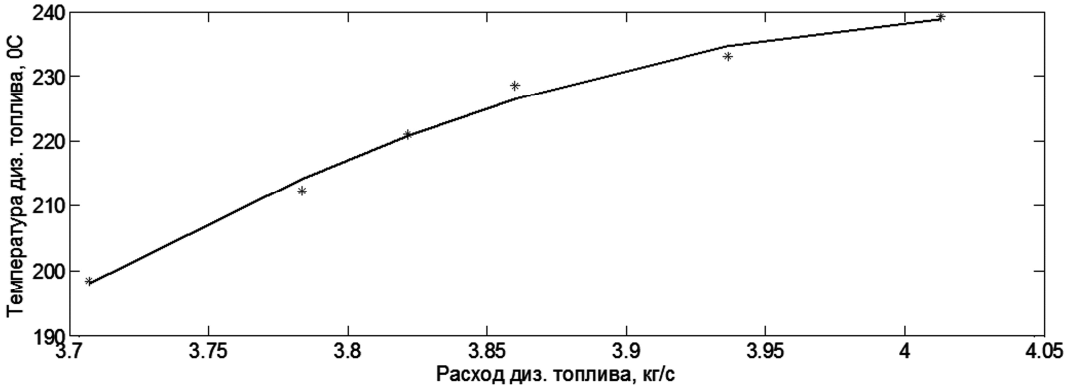


Рисунок 2 – Статическая характеристика

На рисунке 3 приведен алгоритм нахождения параметров модели Гаммерштейна.

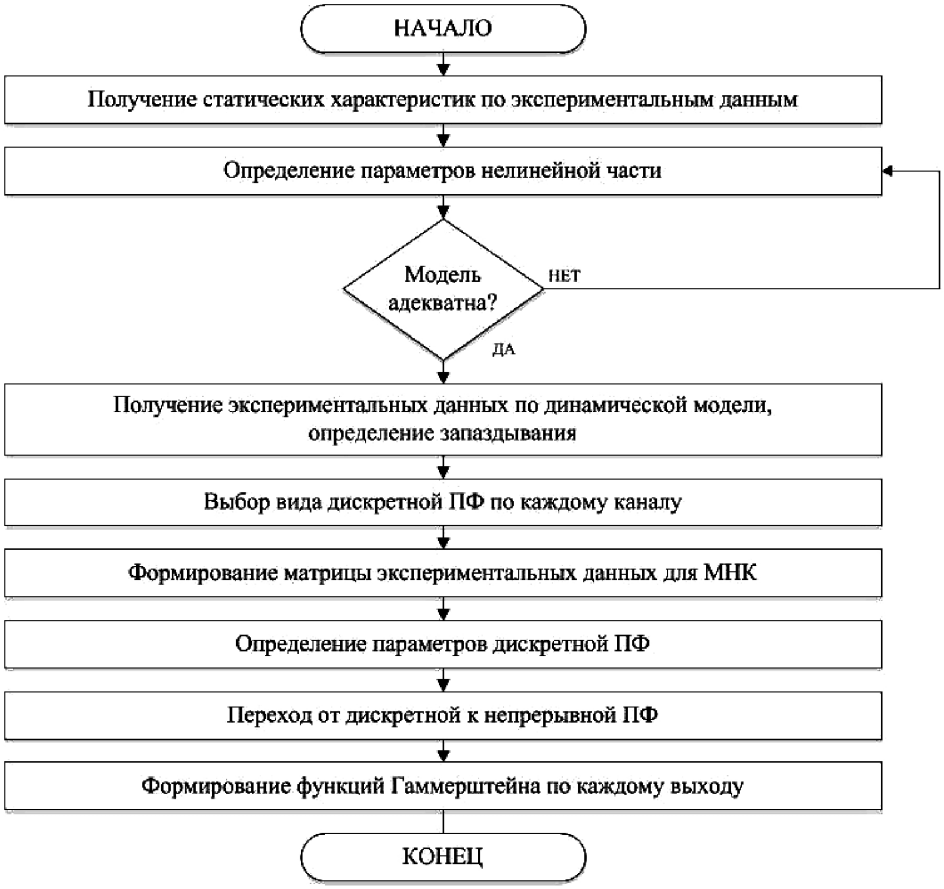


Рисунок 3 – Алгоритм определения параметров модели Гаммерштейна

При определении параметров модели применен метод наименьших квадратов (МНК). Инструментом моделирования выбрана программа *Matlab* [12]. После определения вида нелинейности по каждому каналу управления и идентификации параметров линейной части в виде матрицы передаточных функций (ПФ) определена модель Гаммерштейна в следующем виде:

$$\begin{aligned} T1 &= W_{11}(p)F(LT) + W_{12}(p)F(DT) + W_{13}(p)F(VB); \\ T2 &= W_{21}(p)F(LT) + W_{22}(p)F(DT) + W_{23}(p)F(VB); \\ T3 &= W_{31}(p)F(LT) + W_{32}(p)F(DT) + W_{33}(p)F(VB); \end{aligned} \quad (1)$$

где $W_{ij}(p)$ – передаточная функция от *j*-го входа к *i*-му выходу; $F(LT), F(DT), F(VB)$ – нелинейности; Ti – выходной параметр (температуры на отборных тарелках).

Максимальная относительная погрешность полученной модели Гаммерштейна (1) не превышает 5 % относительно «экспериментальных значений».

Таким образом, по массивам значений управляемых параметров и управляющих воздействий по предложенному алгоритму определены структура и параметры модели Гаммерштейна. Полученная модель может быть применена при управлении ректификационной колонной нефтеперерабатывающей установки на большем диапазоне изменения входных параметров за счет выделения в модели нелинейной части.

Литература:

1. Технология переработки нефти. В 2-х ч. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – 400 с.
2. Стопакевич А.А. Разработка робастной системы управления колонной атмосферной перегонки нефти // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 5. – № 2 (77). – С. 49–57.
3. Егоров А.Ф., Михайлова П.Г. Нечеткая система управления показателями качества продукции первичной переработки нефти // Вестник ТГТУ. – 2013. – Т. 19. – № 4. – С. 757–763.

4. Патент на изобретение № 2176149 / Марушак Г.М., Кудряшов В.С., Энтин Б.Г., Алексеев М.В., Кузьменко В.В. Система автоматического управления процессом ректификации. 01.12.2001. Бюл. № 33.

5. Шаровина С.О. Управление температурным профилем ректификационной колонны тарельчатого типа // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2013. – № 3. – С. 39.

6. Дмитриевский Б.С., Затонский А.В., Тугашова Л.Г. Задача управления процессом ректификации нефти и метод ее решения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 2. – С. 136–145.

7. Sahoo A., Radhakrishnan T.K., Sankar Rao C. Modeling and control of a real time shell and tube heat exchanger // International Conference on Separation Technologies in Chemical, Biochemical, Petroleum and Environmental Engineering. – Tomsk, 2017. – V. 3. – P. 124.

8. Тугашова Л.Г. Виртуальные анализаторы показателей качества процесса ректификации // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. – Т. 9. – № 3. – С. 97–103.

9. Подготовка данных для построения виртуальных анализаторов в задачах усовершенствованного управления / А.П. Веревкин [и др.] // Автоматизация в промышленности. – 2019. – № 3. – С. 12–17.

10. Тугашова Л.Г., Затонский А.В. Снижение энергетических затрат при управлении установкой ректификации нефти // Вестник ЮУрГУ. Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника». – 2020. – Т. 20. – № 1. – С. 120–132.

11. Controlling the Oil Rectification Process in a Primary Oil Refining Unit Using a Dynamic Model / A.V. Zatonskiy [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57. – № 12. – P. 1121–1131.

12. Затонский А.В., Тугашова Л.Г. Моделирование объектов управления в MatLab : Учебное пособие. – СПб. : Лань, 2019. – 144 с.

References:

1. The technology of oil refining. In 2 parts. Part 1. Primary oil processing / Edited by O.F. Glagoleva and V.M. Kapustin. – M. : Chemistry, Colossus, 2006. – 400 p.

2. Stopakevich A.A. Development of a robust control system for the atmospheric distillation column of oil // Eastern European journal of advanced technologies. – 2015. – Vol. 5. – № 2 (77). – P. 49–57.

3. Egorov A.F., Mikhailov P.G. A Fuzzy control system of quality indices of products of primary processing of oil // Bulletin of the TGTU. – 2013. – V. 19. – № 4. – P. 757–763.

4. Patent for invention № 2176149 / Marushak G.M., Kudryashov V.S., Entin B.G., Alekseev M.V., Kuzmenko V.V. Automatic control system for the rectification process. 01.12.2001. Bull. № 33.

5. Surovina S.O. Control of temperature profile of a distillation column Poppet type // Devices and systems. Management, control, diagnostics. – 2013. – № 3. – P. 39.

6. Dmitrievsky B.S., Zatonskiy A.V., Tugashova L.G. Task of controlling oil rectification and the method of its solution // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University Geo Assets Engineering. – 2018. – Vol. 329. – № 2. – P. 136–145.

7. Sahoo A., Radhakrishnan T.K., Sankar Rao C. Modeling and control of a real time shell and tube heat exchanger // International Conference on Separation Technologies in Chemical, Biochemical, Petroleum and Environmental Engineering. – Tomsk, 2017. – Vol. 3. – P. 124.

8. Tugashova L.G. Virtual analyzers of quality indicators of process of rectification // Electrotechnical and information complexes and systems. – 2013. – Vol. 9. – № 3. – P. 97–103.

9. Data preparation for building virtual analyzers in advanced management tasks / A.P. Verevkin [et al.] // Automation in industry. – 2019. – № 3. – P. 12–17.

10. Tugashova L.G., Zatonskiy A.V. Reduction of Energy Costs by Oil Rectification Plant Control // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Computer Technologies, Automatic Control, Radio Electronics. – 2020. – Vol. 20. – № 1. – P. 120–132.

11. Controlling the Oil Rectification Process in a Primary Oil Refining Unit Using a Dynamic Model / A.V. Zatonskiy [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57. – № 12. – P. 1121–1131.

12. Zatonskiy A.V., Tugashova L.G. Modelling of control objects in MatLab : a tutorial. – SPb. : Lan, 2019. – 144 p.

УДК 502.65

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

●●●●●

ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

Тула Нодирбек Баходир угли
PhD, заместитель декана Факультета цифровой экономики и финансов,
Филиал РЭУ им. Г.В.Плеханова в г. Ташкенте
nodir_bek1990@mail.ru

Тохтахунова Гульнора Абдукадировна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Процессы и аппараты химической технологии»,
Ташкентский химико-технологический институт
gulnora_abdu@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена проблемам в экологии, возникающим при добыче углеводородов. Рассматривается, эффективность добычи нефти и газа из горючего сланца. Даются рекомендации по эффективной добыче нефти и газа, с минимальным воздействием на окружающую среду.

Ключевые слова: нефть, газ, экология, сланец, промышленность.

Tula Nodirbek Bahodir ugli
PhD, Deputy Dean, Faculty of Digital Economics and Finance,
Branch of REU named after G.V. Plekhanov in Tashkent
nodir_bek1990@mail.ru

Tokhtakhunova Gulnora Abdukadirovna
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department «Chemical Technology Processes and Apparatus»,
Tashkent chemical Institute of Technology
gulnora_abdu@mail.ru

Annotation. This article is devoted to environmental problems arising from hydrocarbon production. The efficiency of oil and gas production from oil shale is considered. Recommendations are made for the eephective production of oil and gas, with minimal impact on the environment.

Keywords: oil, gas, ecology, shale, industry.

В условиях глобализации, проблемы экологии и рационального использования природных ресурсов приобретают все большую значимость. Происходящие сегодня изменения в экологии негативно влияют не только на флору и фауну, но и на здоровье людей. В течение последних десятилетий, вводя в эксплуатацию месторождения нефти и газа, человек не задумывался о последствиях интенсивной добычи этих природных ресурсов. Большую опасность таит в себе использование нефти и газа в качестве топлива. При сгорании этих продуктов в атмосфере выделяются в больших количествах углекислый газ, различные сернистые соединения, оксид азота и т.д. Уменьшение количества кислорода и рост содержания углекислого газа, в свою очередь, будут влиять на изменение климата. Молекулы диоксида углерода позволяют солнечному коротковолновому излучению проникать сквозь атмосферу Земли и задерживают инфракрасное излучение, испускаемое земной поверхностью. Загрязнение атмосферы таит в себе и другую опасность оно снижает количество солнечной радиации, достигающей поверхности Земли.

Большая роль в загрязнении атмосферы принадлежит реактивным самолётам, машинам. Чтобы пересечь Атлантический океан, современный реактивный лайнер поглощает 35 т кислорода и оставляет инверсионные следы, увеличивающие облачность. Значительно загрязняют атмосферу и автомашины, которых уже сейчас насчитываются более 500 млн Появляются различные проекты создания двигателей, работающих на других видах топлива. Немалый вклад в отравление атмосферы вносят различные заводы, тепло- и электростанции. Средней мощности электростанция, работающая на мазуте, выбрасывает ежесуточно в окружающую среду 500 т серы в виде сернистого ангидрида, который соединяясь с водой превращается в серную кислоту и выпадает в виде кислотных дождей, обладающих большой химической активностью. Загрязнение атмосферы различными вредными газами и твёрдыми частицами приводит к тому, что воздух крупных городов становится опасным для жизни людей. Особую опасность представляют смертоносные туманы, опускающиеся на крупные города.

Безрассудно загрязняет человек и водные бассейны планеты. Ежегодно в Мировой океан по тем или иным причинам сбрасывается от 2 до 10 млн т нефти. Аэрофотосъёмкой со спутников зафиксировано, что уже почти 30 % поверхности океана покрыто нефтяной плёнкой. Особенно загрязнены воды Средиземного моря, Атлантического океана и их берега. Литр нефти лишает кислорода 40 тыс. л морской воды. Тонна нефти загрязняет 12 кв. км поверхности океана. При концентрации её в морской воде в количестве 0,1–0,001 мл/л икринки рыб погибают за несколько суток. При наличии нефтяной пленки на 1 га морской поверхности может погибнуть более 100 млн икринок рыб. Источников

поступления нефти в моря и океаны довольно много. Это аварии танкеров и буровых платформ, сброс балластных и очистных вод, принос загрязняющих компонентов реками.

Шведские и английские специалисты для очистки морских вод от нефти предлагают использовать старые газеты, куски обёртки, обрезки с бумажных фабрик. Брошенные в воду и измельчённые, они способны впитать в себя 28-кратное количество нефти по сравнению с собственной массой. Затем топливо из них легко извлекается прессованием. Такие полоски бумаги, помещённые в большие нейлоновые «авоськи», предлагается использовать для сбора нефти в море на месте катастрофы танкеров. Хорошие результаты даёт применение диспергаторов – особых веществ, связывающих нефть; обработка нефтяных плёнок железным порошком с последующим собиранием опилок магнитом. Большие надежды возлагаются на биологическую защиту.

По различным причинам при добыче и транспорте «чёрного золота» часть сырья выливается на земную поверхность и в водоёмы. Достаточно сказать, что только за 1988 г. при порывах нефтепроводов на Самотлорском месторождении в одноимённое озеро попало около 110 тыс. т нефти. Известны случаи слива мазута и сырой нефти в реку Обь (нерестилище ценных пород рыб) и другие водные артерии России.

В 1992 году разлив нефти в Ферганской долине (Узбекистан), также известный как разлив нефти в Мингбулаке, стал одним из крупнейших когда-либо известных миру. Нефть, распространившаяся по долине, горела в течение двух месяцев. Ежедневные потери составляли 35 000 – 150 000 баррелей нефти, а после подсчета общего убытка была оглашена цифра 88 миллионов галлонов [1].

Одним из наиболее перспективных путей ограждения среды от загрязнения является создание комплексной автоматизации процессов добычи, транспорта и хранения нефти. Небрежное обращение с нефтью может обернуться большой бедой. Использование нефти и нефтепродуктов должно быть весьма аккуратным, продуманным и дозированным. Нефть требует к себе внимательного отношения. Это необходимо помнить не только каждому нефтянику, но и всем, кто имеет дело с продуктами нефтехимии.

К сожалению, нефтяная и газовая промышленность находится в состоянии глубокого экологического кризиса. Если продолжать хищническую эксплуатацию месторождений вкупе с большими потерями при транспортировке и нерациональной нефтепереработкой, то будущее нефтяной промышленности представляется весьма мрачным. Уже сегодня сокращение темпов производства составляет в среднем 12–15 % в год, что чревато полным развалом стратегически важной для державы отрасли. Дальнейшее экстенсивное развитие нефтяной промышленности уже невозможно. В этой связи считаем целесообразным использовать научные разработки в области добычи горючего сланца для производства нефти и газа.

Горючие сланцы имеют промышленное значение, прежде всего как энергетическое сырьё с высокой теплотворной способностью (до 3300 ккал/кг) из-за сланцевой нефти, находящейся в минеральной матрице горючих сланцев (ГС) в химически связанном твердом состоянии. Основная идеология освоения месторождений ГС, принятая на сегодняшний день, заключается в переводе органической составляющей ГС по месту залегания в жидкую фазу, т.е. обеспечение конверсии керогена (твердого органического вещества в минеральной матрице сланца) с образованием сланцевой нефти в скважине без извлечения сланцевой руды на дневную поверхность. Считают, что для переработки сланцев такой подход выгоден. Однако ГС – это еще и новое перспективное минеральное сырьё для химической промышленности, металлургии, медицины, сельского хозяйства и строительной индустрии. Комплексная переработка ГС с извлечением, помимо углеводородов, редких и рассеянных элементов и др., является проблемой государственной важности потому что из кокса, после переработки ГС можно извлекать молибден и ванадий, а при химической переработке ГС получали высокосернистые мазуты, содержащие до 4-6 % серы, используемые для смазки двигателей; смолы (8–12 %), из которой можно получать масло для пропитки древесины; электродный кокс, мастику и др. Исследования в этом направлении активно продолжаются [2, с. 38–41].

При добыче сланцевого газа используется метод гидравлического разрыва (фрэкинг). В 2004 году Агентство экологической безопасности (АЭБ) США выпустило доклад, согласно которому технология гидравлического разрыва не представляет угрозы для окружающей среды. На основании заключений агентства Конгресс США в 2011 году принял решение о выводе технологии из-под государственного регулирования, что в свою очередь дало новый импульс к развитию данной технологии в США. Что же мешает России и Узбекистану развивать добычу сланцевого газа, для нужд электроэнергии, который по выбросам CO_2 в 2 раза чище, чем уголь? Отсутствие современных технологий добычи сланцевого газа и нефти. Многие ученые критикуют добычу сланцевого газа и нефти, указывая на то, что ее добыча создает риск роста сейсмоактивности в тех регионах, где ведется добыча сланцевого газа методом гидроразрыва пласта. Но перед началом бурения всегда проводится геологическая экспертиза для распознания точного места, залежей породы, оптимального для бурения. Также эти ученые отмечают, что добыча сланцевого газа предполагает закачку химикатов в скважину

при гидроразрыве пласта и это создает угрозы заражения питьевой воды. Но эти химикаты закачиваются на глубину 1500–3000 м., где происходит бурение сланцевой нефти, а питьевая вода находится на глубине до 1000 м. [3]

Таким образом, мы считаем, что России, как и Узбекистану, необходимо реформировать нефтяную и газовую промышленность. Для этого в первую очередь нужно:

Развивать и применять научно-технические разработки в области добычи сланцевого газа и нефти.

Пересмотреть законодательную базу в области владения природными ресурсами, в частности необходимо дать возможность частным инвесторам владеть и разрабатывать участки, где имеются залежи горючего сланца.

Реформировать систему налогообложения, существенно снизив налоги на производителей нефти и газа из горючего сланца, при этом установив высокие налоги и штрафы за нерациональное использование природных богатств и нарушение экологии.

Частично восстановить централизованное управление отраслью, вытекающее из самой структуры нефтяной промышленности и имеющее много положительных моментов (рациональная система нефтепроводов). Это, однако, не означает полного возврата к старой модели управления. Сохранение единого экономического пространства, условия выживания топливно-энергетического комплекса.

Литература:

1. https://oilgasinform.ru/articles/10_krupneyshikh_razlivov_nefti_v_mire/Гуро
2. Ибрагимова М.А. Жидкостно-экстракционное концентрирование ионов металлов в продуктах переработки горючих металлоносных сланцев // Узбекский химический журнал. – 2009. – № 6.
3. Экологическая изнанка сланцевой революции // Журнал «НефтьГазПраво». – 2018. – URL : https://www.vegaslex.ru/analytics/publications/the_environmental_side_of_the_shale_revolution/

References:

1. https://oilgasinform.ru/articles/10_krupneyshikh_razlivov_nefti_v_mire/Гуро
2. Ibragimova, M.A. Liquid-extraction concentration of metal ions in products of processing of the combustible metal-bearing shale // Uzbek chemical journal. – 2009. – № 6.
3. Ecological fringes of oil shale revolution // Journal «NeftGazPravo». – 2018. – URL : https://www.vegaslex.ru/analytics/publications/the_environmental_side_of_the_shale_revolution/

УДК 568.04.06

НОВЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДОВ

●●●●●

NEW METHOD FOR OIL PURIFICATION FROM HYDROGEN SULFUR

Усманова Г.А.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет
имени И. Каримова
bjd1962@mail.ru

Аюпова М.Б.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет
имени И. Каримова

Арифжанова М.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет
имени И. Каримова

Usmanova G.A.
Senior Lecturer of the department
«General Chemistry»,
Tashkent State Technical University
named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Ayupova M.B.
Senior Lecturer of the department
«General Chemistry»,
Tashkent State Technical University
named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan

Arifjanova M.
Senior Lecturer of the department
«General Chemistry»,
Tashkent State Technical University
named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые возможности очистки нефти от сероводорода и легких меркаптанов путем поглощение их химическими реагентами непосредственно в нефти. Для синтеза новых поглотителей сероводорода в качестве исходных веществ использованы кубовый остаток моноэтаноамина.

Ключевые слова: нефть, остаток, сероводород и легкие меркаптаны, химический реагент.

Annotation. The article discusses some of the possibilities of purifying oil from hydrogen sulfide and light mercaptans by absorbing them with chemicals directly in oil. For the synthesis of new hydrogen sulfide scavengers, the bottoms of monoethanoamine were used as starting materials.

Keywords: oil, residue, hydrogen sulfide and light mercaptans, chemical reagent.

Одним из направлений решения актуальной проблемы промысловой очистки нефтей от сероводорода и легких меркаптанов, является поглощение их химическими реагентами непосредственно в нефти. Несмотря на то, что проведен значительный объем исследований в данной области, необходимость в усовершенствовании технологии очистки нефти на основе новых реагентов, позволяющих довести качество нефти до требований современного стандарта, и отработка технологии получения этих реагентов остается актуальной задачей [1]. Экологические требования диктуют необходимость применения реагентов, необратимо реагирующих с сероводородом и меркаптанами, с образованием некоррозионных, нелетучих, легкоутилизируемых и малотоксичных сернистых соединений.

Цель проводимых нами исследований заключается в разработке эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода и меркаптанов на основе отходов и усовершенствование технологии их производства и применения. Для достижения поставленной цели проведены экспериментальные исследования по оценке поглотительной емкости аминных растворов на основе кубовых остатков по сероводороду, а также выявлены ее связь с химической структурой исходных аминов и условий реакции. Для синтеза новых поглотителей сероводорода в качестве исходных веществ использованы кубовый остаток моноэтаноамина (КОМЭА). Для увеличения выхода новых поглотителей сероводорода и меркаптанов и повышения их активности, в реакционную среду вводились активирующие добавки – азот- и фосфорсодержащие органические вещества. Технические характеристики добавки, выбранной как наиболее эффективной при синтезе реагента «КОМЭА», приведены в таблице 1.

Синтезированные нами поглотители сероводорода и меркаптанов под названием «КОМЭА» представляют собой продукт взаимодействия кубового остатка перегонки отработанного водного раствора амина с органическим фосфатом и амином, содержащий стабилизирующие добавки органических третичных аминов, фосфатов. Лабораторными исследованиями установлено, что нейтрализаторы обладают бактерицидным действием и свойствами ингибитора коррозии в сероводородсодержащих средах, поэтому они могут быть использованы в качестве бактерицида для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) в нефтепромысловых средах, ингибитора сероводородной коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, т.е. являются реагентами

Таблица 1 – Технические характеристики и основные свойства КОМЭА по ТУ 6-02-750-78

№ п/п	Наименование показателя	КОМЭА (по ТУ 6-02-750-78)
1	Внешний вид	Воскообразное вещество, черного цвета
2	Плотность при 800 ^{o}C, г/см^{3}	0,994
3	Суммарная массовая доля первичных и вторичных аминов, не менее %;	52–54
4	Массовая доля первичных аминов, %, не менее	20–36
5	Содержание углеводородов, %, не более	52
6	Температура плавления, ^{o}C	58

комплексного действия. Физико-химические показатели реагентов «КОМЭА» приведены в таблице 2. Реагенты легко смешиваются с водой, с большинством органических растворителей и ограниченно растворяются в нефти и нефтепродуктах. Они относятся к трудногорючим веществам, не токсичны, по степени воздействия на организм человека относятся к III классу опасности (LD50 = 2500 мг/кг), обладают раздражающим действием на кожу, слизистую глаз.

Таблица 2 – Физико-химические показатели реагента «КОМЭА»

№ п/п	Наименование показателей	Фактически	Метод испытания
1	Внешний вид	Жидкость черного цвета.	
2	Водородный показатель, pH, не менее	8,5	Методика ПНД Ф14.1:2:3:4.121-97
3	Плотность при 20 ^{o}C, г/см^{3}, в пределах	1,050–1,150	ГОСТ 3900
4	Температура застывания, ^{o}C, не выше	–25	ГОСТ 20287
5	Вязкость при 20 ^{o}C, мм^{2}/с (сСт),	4,5–8,0	ГОСТ 33

Таким образом, нами впервые исследована сравнительная поглотительная способность по сероводороду кубового остатка моноэтаноламина и установлена ее симбатная зависимость от основности аминов, в качестве количественного показателя которой, использован pKa. Установлено, что электроакцепторные заместители (OH, NH_2, P = OH) в аминах понижают, а электродонорные (алкильные) – повышают основность аминов. Это объясняется тем, что основные свойства растворов аминов связаны со способностью трехвалентного азота образовывать связь по донорно-акцепторному механизму, присоединяя протон водорода.

В качестве заключения, необходимо отметить, что в последние годы наблюдается тенденция к увеличению числа разработок новых эффективных реагентов для подавления роста СВБ. Однако ассортимент бактерицидов необходимо дальше расширять, т.к. бактерии способны «привыкать» к условиям существования и частично терять чувствительность к реагентам, вводимым для подавления их роста. Использование бактерицидов, является мощным средством, направленным для предупреждения распространения сероводорода в продукции нефтепромыслов и может оказать благоприятное влияние на снижение затрат на очистку нефти и попутного газа от сероводорода и меркаптанов.

Литература:

1. Максимова Т.В., Макинский А.А., Донских Б.Д. Новый показатель качества транспортируемого природного газа – молярная доля диоксида углерода // Газовая промышленность. – 2011. – № 2.– С. 30–32.

References:

1. Maksimova T.V., Makinskiy A.A., Donskikh B.D. A new measure of the quality of transported natural gas is the molar fraction of carbon dioxide // Gaze industries. – 2011. – № 2. – С. 30–32.

УДК 622.02

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

●●●●●

STUDY TECHNOLOGICALS CHARACTERISTIC SOME POLYMERS APPLICABLE IN BORE SOLUTION

Усманова Г.А.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова
bjd1962@mail.ru

Аюпова М.Б.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова

Арифжанова М.
сташий преподаватель кафедры «Общая химия»,
Ташкентский государственный технический университет имени И. Каримова

Usmanova G.A.
Senior Lecturer of the department «General Chemistry»,
Tashkent State Technical University named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Ayupova M.B.
Senior Lecturer of the department «General Chemistry»,
Tashkent State Technical University named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan

Arifjanova M.
Senior Lecturer of the department «General Chemistry»,
Tashkent State Technical University named after I.Karimov,
Republic of Uzbekistan

Аннотация. В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов.

Ключевые слова: полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, тиксотропность, вязкость, плотность.

Annotation. In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource.

Keywords: polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, tixotroping, viscosity, density.

В последнее время все большое внимание уделяется к проблеме создания новых, высокоэффективных и доступных стабилизаторов буровых растворов, т.к. в основном большинство компонентов и модификаторов буровых растворов завозится из-за рубежа, они дорогие, труднодоступные, не устойчивые климатическим условиям Центральной Азии, и в некоторых случаях токсичные и вредные для окружающей среды. Основными и общими технологическими функциями буровых растворов являются очистка забоя и ствола скважин от шлама, охлаждение породоразрушающего инструмента. Практика показывает, что одним из определяющих факторов, влияющих на процесс качественного вскрытия продуктивного пласта, является тип бурового раствора. Во многих случаях предпочтение отдают такому типу раствора, который обладает комплексом технологических свойств, необходимых для успешного бурения и вскрытия вертикальными и особенно горизонтальными скважинами [1].

Проведенные нами исследования показали, что при добавлении полученных стабилизирующих добавок на основе разработанных полиолов, получается относительно высокие реологические показатели буровых растворов. По сравнению с остальными результатами полученных стабилизирующих добавок относительно низкие реологические показатели получается при добавлении стабилизирующей добавки на основе кубовых остатков моноэтаноламина. Из выше сказанного видно, что полученные стабилизирующие добавки на основе кубового остатка моноэтаноламина имеют небольшой стабилизирующий эффект. Увеличение молекулярной массы разработанных полиолов положительно влияет на реологические, кольматирующие, вязкостные и физико-механические свойства бурового раствора.

Стабилизирующая добавка на основе фосфорилированного ГИПАН, в сравнении с остальными полученными стабилизирующими добавками, показала наилучший результат. ГИПАН производится в Республике, поэтому стабилизирующую добавку на его основе, можно рекомендовать для использования в бурении нефтегазовых скважин. Синтезированный продукт можно использовать в качестве стабилизирующей добавки в буровых растворах, применяемых в суровых условиях. Установлено, что в разбавленных растворах синтезированный стабилизатор ионизирован полностью, но из-за сравнительного небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости от pH и концентрации растворов стабилизатора показало, что ростом концентрации в растворе значение pH изменяется незначительно, несколько

сильнее концентрация отражается на значениях pH фосфорилированного продукта на основе гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН), что, по-видимому, связано с различными условиями их синтеза. Характер изменения зависимости η,уд от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе стабилизатора по сравнению с другими производными ГИПАНА происходит в области больших концентрации, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс полимеров.

Анализ удельной электропроводности растворов с различным содержанием лигнофосфонатов свидетельствует, что легко диссоциируемые группы преобладают в составе низкомолекулярной разновидности стабилизатора. По мере увеличения концентрации высокомолекулярной разновидности лигнофосфонатов вплоть до 0,04–0,06 г/дм^3 отмечается аномальное уменьшение электропроводности, как в свежеприготовленных, так и выдержанных во времени растворах. Аналогичный эффект в растворах низкомолекулярной разновидности стабилизатора проявлялся в более широком интервале концентраций (до 0,1 г/дм^3). Степень диссоциации лигнофосфонатов уменьшалась по мере увеличения молекулярных масс лигнофосфонатов. В растворах лигнофосфонатов с меньшей молекулярной массой выявлены концентрационные области, при которых наблюдались два экстремума в показателях pH. В более концентрированных растворах (свыше 0,12 г/дм^3) наблюдалась тенденция к увеличению pH. Увеличение температуры (до 323 К) и продолжительности экспозиции (до 24 часов) растворов благоприятствует количественному гидролизу низкомолекулярных фосфонатов, в том числе и в составе стабилизатора, существенный прирост показателей электропроводности и pH фиксировали в их разбавленных растворах (до 0,04 г/дм^3). В связи с тем, что характеристики равновесного состояния лимитируются значениями pH, то степень кислотно-основного взаимодействия стабилизатора в растворах закономерно уменьшалась по мере увеличения концентрации стабилизатора. Гидратацию стабилизатора лимитируют не только равновесные значения pH, но и стерические факторы, связанные с локализацией активных функциональных групп (фенольных, карбоксильных, фосфонатных) во внутренней структуре внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Последнее характерно в большей степени для высокомолекулярных разновидностей стабилизатора. Образование ассоциатов в растворах усиливалось по мере уменьшения pH и увеличения количественных содержаний стабилизатора. Пространственная локализация функциональных групп во внутренней структуре ассоциированных лигнофосфонатов затрудняет гидролиз и осложняет их количественное определение методами прямого титрования. Вышеуказанные положения были подтверждены результатами диэлектрометрических исследований и, в первую очередь, в части формирования в кислых средах макромолекулярных ассоциатов стабилизатора. Таким образом, образование макромолекулярных структур и локализация активности функциональных групп присуще для высокомолекулярных фосфонатов и существенно усиливается в их концентрированных и подкисленных растворах. Установленные закономерности физико-химического превращения стабилизатора в водных растворах, в том числе их индивидуальные характеристики, определяемые молекулярно-массовым составом, учитывались нами при прогнозировании и обосновании их поверхностно-активных свойств. Поверхностно-активные свойства лигнофосфонатов, в сравнении с дифильными поверхностно-активными веществами, безусловно, будут определять характеристики (состав, строение, пространственная ориентация) сформированных в результате сопутствующего превращения макроассоциатов и раствора в целом. Способность высокомолекулярных разновидностей стабилизатора образовывать, особенно в кислых средах, макромолекулярные структуры с локализацией функциональных групп, очевидно, будет ограничивать подвижность и миграцию ассоциатов в объемной фазе, но при этом одновременно усиливать их лиофобность, и, как следствие, поверхностную активность в растворах. В ходе исследований были выявлены, что с ведением небольшого количества стабилизатора, основной фактор, обеспечивающий компенсацию пластового давления на границе со скважиной, плотность бурового раствора понижается, а при добавлении промышленных стабилизаторов и утяжелителей, наблюдается обратная тенденция, что естественно приводит к повышению безопасности проходки.

В то же время с ростом плотности увеличивается дифференциальное давление на забое, повышается концентрация твердой фазы в буровом растворе, что может привести к заметному падению механической скорости проходки скважины и загрязнению продуктивных горизонтов. Таким образом, с ведением новых стабилизаторов в состав буровых растворов, плотность бурового раствора снижается, что обеспечивает достаточное противодавление на проходимые пласты, и в то же время она заметно улучшает условия работы долота и эксплуатационные характеристики продуктивных горизонтов.

Для определения солеустойчивости, в состав бурового раствора ввели 25 % раствор NaCl, после тщательного перемешивания в течение 20 минут, вновь определяли параметры. Эксперименты повторяли через трое и семи суток, при этом солеустойчивость исследуемых буровых растворов оценивали по степени изменения контролируемых параметров.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что стабилизированные местными стабилизаторами буровые растворы, сохраняют первоначальные свойства при добавлении 25 % раствора NaCl, даже после семи суток, что дает основание рекомендовать их для получения буровых

растворов специального назначения. Такая же картина наблюдается и при применении местных полиминеральных глин.

Таким образом, разработанных на основе местных сырьевых ресурсов стабилизаторы могут быть применены в качестве стабилизаторов буровых растворов, обеспечивающие агрегатоустойчивое состояние применяемых буровых растворов.

Литература:

1. Рязанов А.В. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Недра, 2009. – 641 с.

References:

1. Ryazanov A.V. Encyclopedia of drilling fluids. – M. : Nedra, 2009. – 641 p.

УДК 665.644.2

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КОММЕРЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

●●●●●

EFFECTIVE METHOD FOR EVALUATING COMMERCIAL CATALYTIC CRACKING CATALYSTS IN THE LABORATORY

Фасхутдинов Рашид Рифович
научный руководитель, доцент,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
rash040776@mail.ru

Зайнуллин Равиль Забитович
ассистент, доцент,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Zaynullin_Ravil@outlook.com

Ромеро Альберто Элехарде
магистрант химическая технология топлива и газа,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
albertomichel87@gmail.com

Ахметова Камилла Ринатовна
магистрант: проектирование производства
переработки нефти и газа,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
AKHMETOVAKR@bashneft.ru

Аннотация. В статье описывается методология, применяемая к исследованиям оценки катализаторов крекинга, на основе использования реактора с фиксированным слоем для метода тестирования Микроактивности (МАК). Авторы раскрывают пять основных этапов метода оценки катализаторов: проведение паростабилизации катализаторов; определение активности микросферических катализаторов; определение фракционного состава полученных продуктов; определение качества целевых продуктов; обработка и анализ результатов с получением материального баланса.

Так как свежий катализатор очень активен, необходима его искусственная дезактивация. Для того чтобы смоделировать поведение катализатора, работающего на реально действующей установке, особое внимание уделяется паровой стабилизации катализатора. Кроме того, в статье описывается серия испытаний на микроактивность с целью количественной оценки воздействия на конверсию. На основе проведенных опытов авторами предлагается методика определения фракционного состава продуктов реакции с помощью газохроматографического анализа, которая позволяет выделить бензин из смеси продуктов с одновременным определением его октанового числа.

Ключевые слова: каталитический крекинг, микроактивность (МАК), катализатор.

Faskhutdinov Rashid Rifovich
Scientific adviser, Associate Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
rash040776@mail.ru

Zaynullin Ravil Zabitovich
Assistant, Associate Professor,
Ufa State Petroleum Technological University
Zaynullin_Ravil@outlook.com

Alberto Romero Elejarde
Student: chemical technology of fuel and gas,
Ufa State Petroleum Technological University
albertomichel87@gmail.com

Akhmetova Kamilla Rinatovna
Student: design of oil and gas processing industries,
Ufa State Petroleum Technological University
AKHMETOVAKR@bashneft.ru

Annotation. The article describes the methodology applied to studies evaluating cracking catalysts based on the use of a fixed-layer reactor for the Microactivity Testing Method (MAT). The authors reveal the five main stages of the method for evaluating catalysts: conducting steam stabilization of catalysts; determining the activity of microspheric catalysts; determining the fractional composition of the obtained products; determining the quality of the target products; processing and analyzing the results to obtain a material balance.

Since the fresh catalyst is very active, artificial deactivation is necessary. In order to simulate the behavior of a catalyst running on a real-world plant, special attention is paid to the steam stabilization of the catalyst. In addition, the article describes a series of microactivity tests to quantify the impact on conversion. Based on the experiments conducted, the authors propose a method for determining the fractional composition of reaction products using gas chromatographic analysis, which allows to separate gasoline from a mixture of products with simultaneous determination of its octane number.

Keywords: catalytic cracking, microactivity, catalyst.

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет

технико-экономические показатели современных и перспективных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) топливного профиля [1]. Установка каталитического крекинга имеет первостепенное значение в схемах переработки, ориентированных на производство бензина. Их оптимизация зависит от ряда переменных, которые могут быть классифицированы в рамках трех основных групп: условия эксплуатации, качество нагрузки и катализатор.

В настоящее время существует множество способов оценки активности катализаторов в лабораторных условиях. Так, во многих странах разработаны свои стандартные методики, по которым на специальных установках с использованием катализаторов в определенных условиях крекируется сырье стандартного состава. Подобные методики имеются и у большинства фирм, занимающихся проблемами крекинга [2, 4, 22]. Наиболее распространенные установки для испытаний катализаторов крекинга существуют у компании Advanced Cracking Evaluation Technology (ACE Technology) – псевдоожиженный слой катализатора, а также компании Grace Davison, Davison Circulating Riser (DCR) – циркулирующий слой катализатора [10].

Одним из эффективных подходов для оценки характеристик катализаторов каталитического крекинга (КК) является тестирование микроактивности. Было проведено исследование материального баланса, смоделированы режимы технологических установок в лабораторных условиях и проведены исследования микроактивности катализатора [14, 18, 19, 21].

Определение активности – один из важнейших этапов оценки работы любого катализатора. В лабораторных условиях для исследования структурных изменений и каталитических свойств катализатора после его регенерации проводят процесс паростабилизации, чтобы максимально приблизить свойства свежего катализатора к свойствам катализатора, работающего на действующей установке, и определить, как он будет себя проявлять в реальном производственном процессе. На эти отличия в большей степени влияют технологические параметры процесса, химический состав катализатора, продолжительность времени нахождения в рабочем цикле и воздействие водяного пара.

Методология, разработанная для оценки катализаторов, включает пять основных этапов: проведение паростабилизации катализаторов; определение активности микросферических катализаторов; определение фракционного состава полученных продуктов; определение качества целевых продуктов (бензин и жирный газ); обработка и анализ результатов с получением материального баланса.

1. Проведение паростабилизации катализаторов

Свежий катализатор подвергается непрерывной дезактивации в установке КК. В результате активность свежего катализатора КК не является репрезентативной для активности как циркулирующего, так и равновесного катализатора в КК. Свежий катализатор дает высокую конверсию, а также более высокие коксовые и газовые выходы по сравнению с уравновешенным катализатором. Площадь поверхности уравновешенного катализатора обычно составляет около 50–60 % от свежего катализатора, а активность равновесного катализатора обычно на десять единиц ниже по сравнению со свежим катализатором [16].

Перед определением активности свежий катализатор подвергается искусственной дезактивации. Разные компании осуществляют дезактивацию при различных температурах: 760, 775, 800 °С. В компании КНТ Групп (российский производитель катализаторов для нефтегазовой промышленности) дезактивация осуществляется при максимально возможной температуре 815 °С в специальной печи в атмосфере водяного пара [12]. Таким образом, моделируются условия, при которых катализатор действует на реальной установке каталитического крекинга. Однако в промышленных регенераторах, как правило, температура не превышает 760 °С. Испытание проводится в соответствии со стандартными условиями, установленными в American Society for Testing and Materials (ASTM) Designation(D) 4463 [8]. Данное руководство описывает дезактивацию свежего катализатора каталитического крекинга с помощью гидротермической обработки.

Башкирское специальное конструкторское бюро (БСКБ) «Нефтехимавтоматика» для контроля качества катализаторов рекомендует использовать их лабораторную установку по технологии Литенл – установка паростабилизации катализаторов (УСПК-10) в атмосфере водяного пара (ASTM 4463). Общий вид установки представлен на рисунке 1.

1.1. Подготовка реактора с катализатором

Установка пыжа в реактор представлена на рисунке 2 (реактор показан в разрезе). Для подготовки реактора с катализатором необходимо выполнить следующие действия:

1) продуть трубки реактора сжатым воздухом и установить реактор на держатель;

2) поместить в каждую трубку приспособления для извлечения пыжей; установить пыжи при помощи трамбовки из комплекта поставки;

3) верхняя метка на трамбовке соответствует высоте пыжа 20 мм относительно сетки трубки реактора;

4) пыж должен заполнять всё сечение трубки во избежание просыпания катализатора внутрь кассеты, но не должен быть уложен очень плотно, чтобы не создавать чрезмерное сопротивление потоку азота и пара.

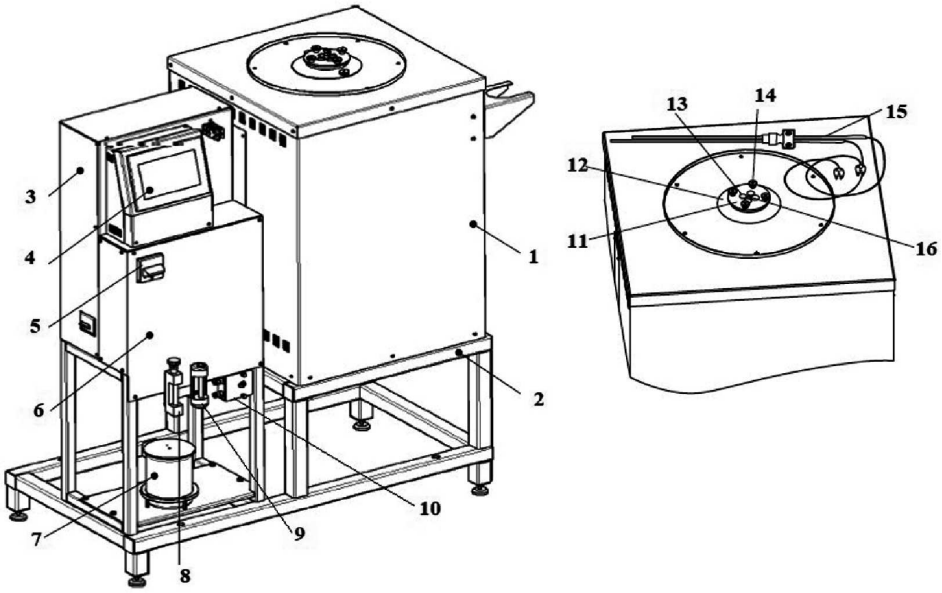


Рисунок 1 – Общий вид установки УСПК-10: 1 – блок нагрева (термостат); 2 – основание; 3 – блок управления; 4 – сенсорный дисплей; 5 – тумблер «Сеть»; 6 – блок регулирования расхода; 7 – стакан с дистиллированной водой; 8 – регулятор расхода (ротаметр); 9 – трубка выравнивания и контроля подачи воды; 10 – межсоединения для потока воды; 11 – реактор; 12 – кассета реактора; 13 – отверстия для загрузки катализатора (4 штуки); 14 – фиксирующие гайки (4 штуки); 15 – датчики температуры; 16 – отверстие для датчиков температуры

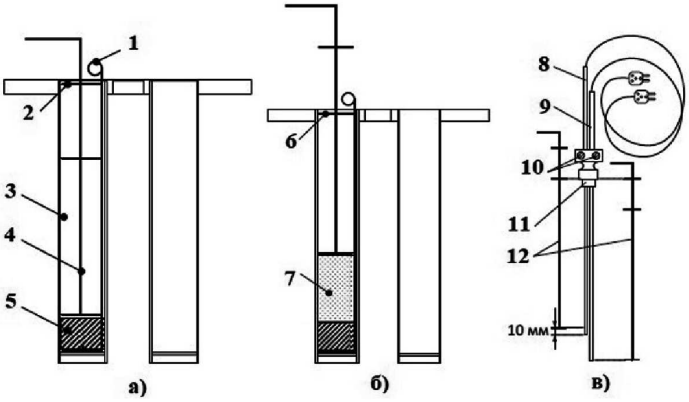


Рисунок 2 – Подготовка реактора с катализатором: 1 – приспособление для извлечения пыжа; 2 – верхняя метка на трамбовке; 3 – реактор; 4 – трамбовка; 5 – пыж; 6 – нижняя метка на трамбовке; 7 – катализатор; 8 – верхний датчик; 9 – нижний датчик; 10 – фиксирующие винты; 11 – держатель; 12 – трамбовка; а) установка пыжа в реактор; б) засыпка катализатора в реактор; в) регулирование датчиков температуры реактора

1.2. Проведение испытаний на паростабилизацию катализаторов

После завершения подготовки реактора с катализаторами начинается испытание на паростабилизацию в соответствии со следующим рабочим режимом:

– на первом этапе нагревается печь и открывается азотный клапан; потребление азота контролируется путем поддержания его давления в интервале между 1–2 бар и уровня его расхода в ротаметре между 40–45 %;

– температура реактора стабилизируется в двух точках каждой зоны до достижения показателя 600 °С, разница между точками верхней и нижней зоны реактора должна быть до ± 2 °С. Это интервал времени прогрева, заданного параметром «Удаление летучих примесей»;

– печь нагревается с помощью потока азота до заданной температуры 760 °С, в этот интервал времени, когда температура достигает ± 20 °С ниже заданной температуры, начинается действие параметра «Термостабилизация температуры реактора» для более точного выхода температуры реактора на заданный уровень;

– после стабилизации реактора закрывается клапан «азот», открывается клапан «вода», температура нагревателей печи изменяется в соответствии со значениями температуры для воды, начинается отсчёт времени «Паростабилизации катализатора»;

– по истечении времени паростабилизации начинается стадия охлаждения реактора до достижения температуры 300 °С. Нагреватели печи выключаются, клапан «вода» закрывается, открывается клапан «азот»;

– как только температура реактора опустится ниже 300 °С, начинается отсчёт интервала времени, заданного параметром «Завершающая продувка»;

– по истечении времени ожидания азотный клапан закрывается, испытание завершается – реактор может быть извлечён и установлен на подставку для более быстрого охлаждения.

Стабилизация катализатора в среде водяного пара проводится при следующих условиях (таблица 1):

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики

Показатель	Единица измерения	Значение
Объем загрузки реактора	$см^3$	50
Температура печи	ºС	760
Расход азота при охлаждении и удалении летучих веществ	$см^3/с$	3,0
Расход пара в трубках реактора	$см^3/с$	3,5
Продолжительность стабилизации	ч	5

Расход пара зависит от расхода воды, подаваемой в реактор, и температуры реактора. Расход воды регулируется поворотом ручки и контролируется по каплям. Для определения требуемого интервала падения капель необходимо воспользоваться формулой:

$$t = \frac{k \cdot (273 + T)}{58 \cdot s}, \quad (1)$$

где t – интервал падения капель, с; k – поправочный коэффициент, (k = 1,0587); T – температура реактора, ºС; s – расход пара, $см^3/с$.

Для более точного измерения интервала каплепадения учитывается необходимое время падения 10 капель:

1) в момент отрыва капли запустить секундомер, начать счёт со следующей капли;
2) в момент отрыва последней капли остановить секундомер, эту каплю также считать;
3) интервал каплепадения вычисляется по формуле:

$$t_k = \frac{t^/}{n^/}, \quad (2)$$

где $t_к$ – интервал каплепадения, с; $t^/$ – измеренное время, с; $n^/$ – количество капель.

Расчёт скорости пара и калибровка подачи воды необходимы для того, чтобы в течение всего процесса (5 часов) стабилизация водяным паром была равномерной. После 5 часов клапан подачи воды закрывается и далее начинается продувка реактора азотом продолжительностью 3 часа. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 3.

Далее необходимо отрегулировать подачу воды, чтобы время истечения одной капли было приблизительно равно 5,0–5,5 секундам. Помимо этого, температура на нижней и верхней частях реактора не должна отличаться более чем на 2 °С. Также необходимо отметить, что вышеописанные показатели нужно измерять в промежутках времени в 15 минут. Если линейная скорость пара попадает в указанный интервал (3,2–3,7 см/с), показатели можно снимать раз в 30–60 минут.

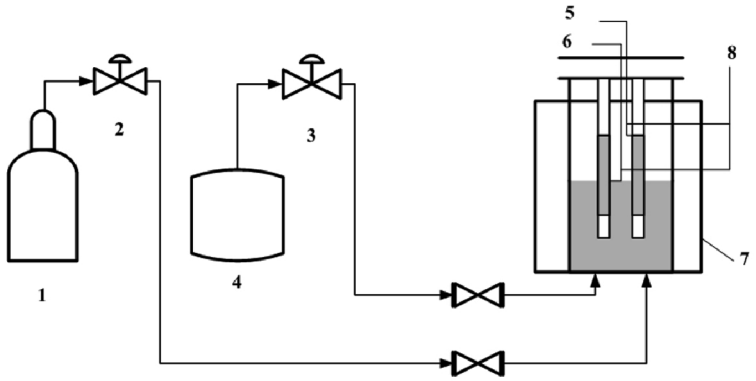


Рисунок 3 – Технологическая схема лабораторной установки паростабилизации катализатора:
1 – блок подачи азота; 2 – клапан подачи азота; 3 – клапан подачи воды; 4 – бак с дистиллированной водой; 5, 6 – термопары; 7 – печь; 8 – текущая температура в реакторе

2. Определение микроактивности катализаторов (МАК)

После испытаний по дезактивации катализатора, описанных в предыдущем разделе, проводится серия испытаний на микроактивность с целью количественной оценки воздействия паровой стабилизации на конверсию. Наиболее удобной методикой оценки свойств катализаторов крекинга в лабораторных условиях считается метод определения микроактивности на установке МАК по американскому стандарту ASTM D3907 [7].

Для проведения оценок катализаторов БСКБ «Нефтехимавтоматика» рекомендует использовать их лабораторное устройство по технологии Линтел для определения микроактивности катализаторов (МАК-10). Установка позволяет выполнять испытание катализаторов как по стандартной методике ASTM D 3907, так и в исследовательском режиме.

2.1. Подготовка реактора с катализатором

Необходимо установить в реактор подставку пыжа, затем пыж из кварцевой или боросиликатной стекловаты высотой около 20 мм. Для установки пыжа воспользоваться трамбовкой из комплекта поставки. Засыпать в реактор катализатор в количестве 4,0 ± 0,05 г.

Во избежание налипания катализатора на стенки реактора рекомендуется засыпать его через длинную соломинку, вставленную до уровня пыжа. Слегка встряхнуть реактор постукиванием для равномерной укладки катализатора (не уплотнять). Установить над слоем катализатора пыж высотой около 6 мм. Пыжи не должны быть чрезмерно плотными во избежание закупоривания паров газойля в реакторе.

Поместить вставку с надетым уплотнительным кольцом в реактор. Расстояние от выхода капилляра до верха укладки катализатора должно составлять от 10 до 50 мм (рис. 4).

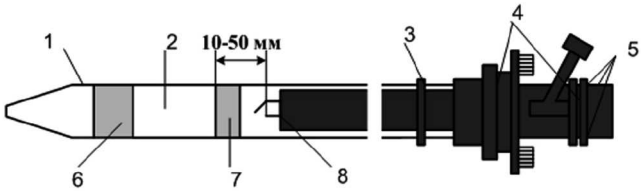


Рисунок 4 – Реактор в сборе: 1 – подставка пыжа; 2 – катализатор; 3 – изолирующее кольцо; 4 – уплотнительные кольца; 5 – фиксирующие винты; 6 – нижний пыж 20 мм; 7 – верхний пыж 6 мм; 8 – выход капилляра

Помимо этого, необходимо нагреть сырье каталитического крекинга. В эксперименте в качестве сырья используется стандартный газойль. Данное сырье при температуре < 30 °С очень вязкое, поэтому загрузка шприца и удаление пузырьков воздуха могут быть облегчены путем предварительного нагрева газойля до 40 ± 5 °С. Шприцом набирается 1,33 грамма сырья и подсоединяется в дозатор. Необходимо проконтролировать, чтобы носик шприца плотно входил в распределитель, обеспечивая подачу азота во время продувки реактора или газойля при дозировании (рис. 5).

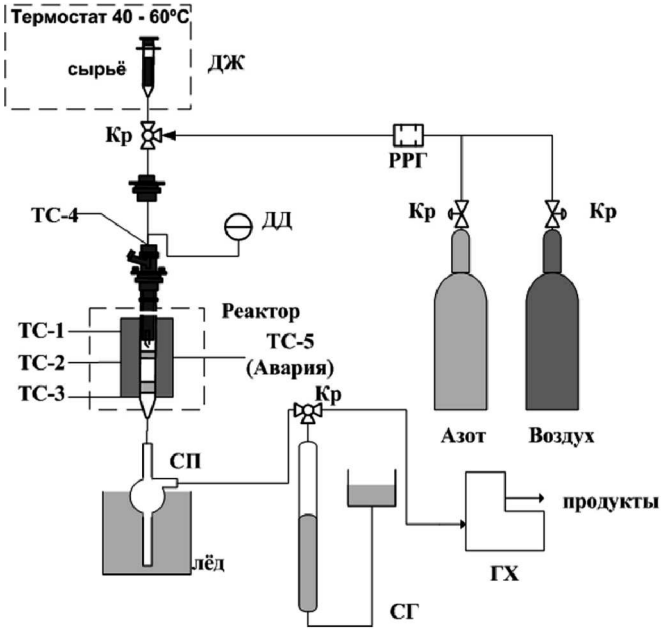


Рисунок 5 – Технологическая схема лабораторной установки каталитического крекинга: Кр – краны трехходовые, двухпозицонные; ТС-1 до ТС-5 – термопары; ДЖ – дозатор жидкости; РРГ – регулятор расхода газа; ДД – датчик давления; СП – основной сборник жидкого продукта; СГ – сборник газа; ГХ – газовый хроматограф

Приёмник помещают в стакан, наполненный на четверть холодной водой, затем подсоединяют к трубке и к выходу реактора. Он предназначен для сбора продукта каталитического крекинга.

Первым этапом является проверка системы на герметичность при помощи азота. После успешной проверки запускается предварительная продувка в течение 30 минут. За 15 минут до завершения продувки в стакан с приемником добавляют лед. После продувки шприцом происходит дозирование 1,33 г сырья в течение 75 секунд через слой катализатора при 482 °С, тем самым начинается процесс каталитического крекинга. В настоящее время задача заключается в уменьшении времени контакта катализатора с сырьем [20]. Можно привести несколько альтернативных вариантов для изменения соотношения катализатор/сырье: поддержание постоянного потока сырья и времени работы путем изменения количества используемого катализатора, поддержание постоянных времени работы и количества катализатора путем изменения расхода сырья [15]. По завершению эксперимента приемник и ваты взвешиваются, а также рассчитываются объемы газов и азота на продувку.

Полученный продукт из приемника переливают в ампулу, далее он будет анализироваться на хроматографе, а из реактора высыпают отработанный катализатор.

Мерой активности служит конверсия К (% масс.) – выход жидких продуктов с температурами выкипания до 216 °С. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \frac{F - \frac{R \cdot L}{100} - H}{F}, \qquad (3)$$

где F – масса пробы газойля (1,33 г), г; R – массовый процент продукта, кипящего при температуре свыше 216 °С в приёмнике; L – масса жидкого продукта в приёмнике, г; H – масса неконвертированного материала, г.

Следует соблюдать осторожность при интерпретации результатов выше 80 % масс конверсии. В данном случае мы имеем дело с перекрекингом. Он приводит к образованию избыточных количеств газа и кокса. Необходимо иметь в виду, что выход жидких продуктов на рассматриваемой установке со стационарным слоем несколько ниже, чем на пилотной или промышленной установке с псевдоожиженным слоем, а выход кокса несколько выше (для одного и того же катализатора).

Тем не менее, ценность данного метода заключается в том, что он позволяет в лабораторных условиях эффективно проводить сравнение нескольких катализаторов крекинга по выходу бензина, поскольку закономерности, наблюдаемые на лабораторной установке, аналогичны закономерностям, наблюдаемым на промышленных установках. Это дает возможность при разработке и исследовании новых катализаторов достаточно надежно прогнозировать выходы бензина на промышленной установке.

3. Определение фракционного состава

Имитированная дистилляция – это техника газохроматографического анализа, используемая для симуляции результатов разгонки нефти и других многокомпонентных углеводородных смесей в ректификационной колонне.

Метод имитированной дистилляции по ASTM D2887 [6] распространяется на нефтяные фракции с температурой кипения до 545°С и устанавливает способ построения кривой разгонки нефтяных фракций на основании газохроматографического анализа.

При проведении анализа пробу нефтепродукта с температурой кипения до 545 °С анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры термостата колонок. Используют газохроматографическую колонку, обеспечивающую разделение углеводородов в соответствии с их температурами кипения. Для установления зависимости между значениями времени удержания и температурами кипения углеводородов на этой же колонке хроматографируют смесь углеводородов известного состава, охватывающую диапазон температур кипения компонентов пробы. Полученную зависимость используют для определения фракционного состава пробы с помощью метода внутренней нормализации.

Идентификация продуктов реакции осуществляется с помощью анализа газовой хроматографии, при этом сравнивается время удержания соединений с существующими значениями [17]. Для дальнейшего расширения спектра известных и конкретных соединений различного назначения (соединений с температурой кипения более 217 °С) используется газовый хроматограф, связанный с масс-спектром.

Так, некоторые авторы определяют в качестве продуктов реакции все соединения с температурой кипения менее 216 ºС, соответствующие n-C_{12} [13]; в то время как другие определяют в качестве продуктов реакции все соединения с температурой кипения ниже 344 ºС, соответствующие n-C_{20} [11].

Состав газообразных продуктов крекинга, а также содержание продувочного газа N_2 и состав жидких продуктов нужно анализировать хроматографически с помощью устройства типа «Хромос ГХ-1000». В качестве примера приведена одна из хроматограмм, полученная при конверсии вакуумного газойля (рис. 6).

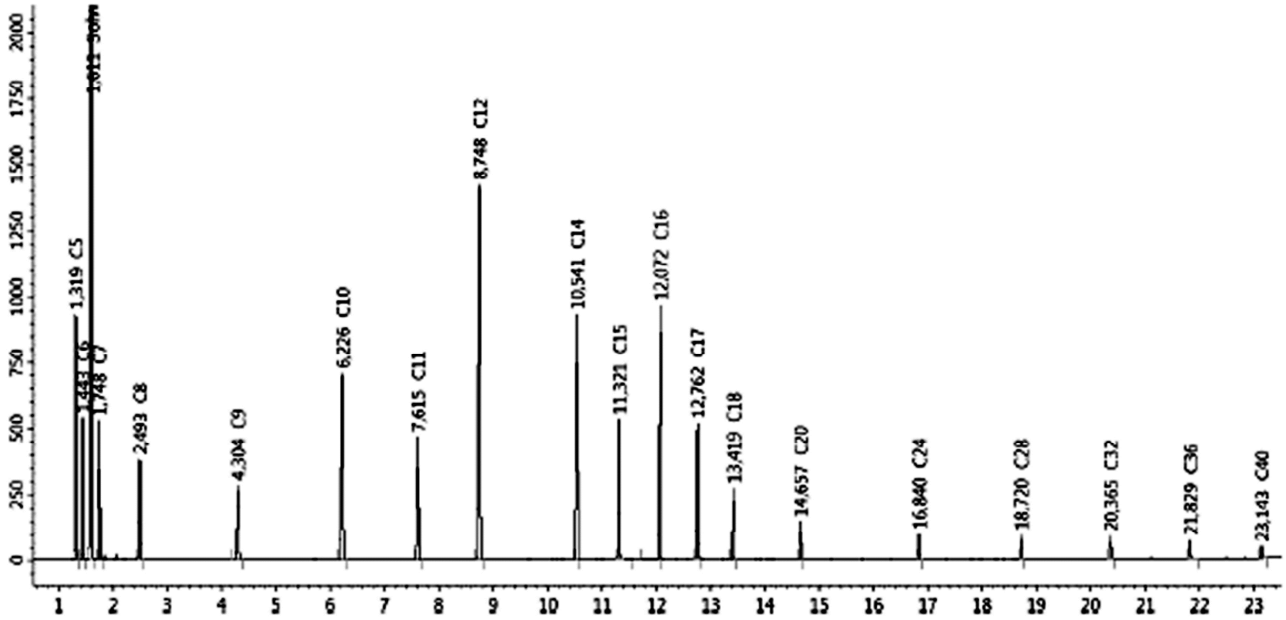


Рисунок 6 – Хроматограмма смеси углеводородов C_5-C_{40}

4. Оценка октанового числа путем хроматографического анализа

С помощью второй хроматографической колонки можно определить качество бензина и его октановое число. По определению, октановое число смеси н-гептана и изооктана определяется соотношением:

$$RON = x_{nC_7} RON_{nC_7} + x_{iC_B} RON_{iC_B}\ , \qquad (4)$$

где x_{nC_7} и x_{iC_B} – объемные доли н-гептана и изооктана, соответственно, в то время как коэффициенты; RON_{nC_7} и RON_{iC_B} являются октановыми числами каждого из них, определенными как 0 и 100 соответственно.

Это уравнение позволяет предсказать значение октанового числа углеводородной смеси, исходя из ее состава. Обобщенная форма такого уравнения для смеси n компонентов выглядит следующим образом:

$$RON = \sum_{i=1}^{n} x_i\ RON_i\ , \qquad (5)$$

где x_i – объемные доли соединения i; RON_i – октановое число данного соединения, которое было принято Андерсоном (1972 г.) в его методе с n, равным 31 [5].

Метод Андерсона состоит в разделении бензина на 31 группу соединений и в присвоении каждому значению октанового числа смешения (ОЧС). Группы выбираются таким образом, чтобы каждая покрывала небольшой диапазон температур кипения и содержала химически похожие соединения. Фактически, некоторые из этих групп интегрированы с одним компонентом. Затем, в соответствии с массовым процентом, найденные для каждой группы, RON оценивается взвешенной суммой:

$$RON = \sum_{i=1}^{31} w_i\ RON_i\ , \qquad (6)$$

где w – массовая доля группы i, полученная из хроматографического анализа, при разделении бензина (C_5 – 220 °C); RON_i – октановое число исследовательским методом группы i, определенное в методе для каждой группы.

Таким образом, нефтяная промышленность имеет надежный аналитический инструмент для расчета октанового числа при производстве топлива в виде простого хроматографического метода.

Данная стандартная методика позволяет получить небольшое количество жидких и газообразных продуктов крекинга. Чтобы набрать необходимое количество бензина для определения его октанового числа по стандартной методике на установке УИТ-85М в количестве 1 литра (ГОСТ 8226-2015) [3], необходимо провести сотни экспериментов в одном и том же технологическом режиме, что потребует больших затрат времени и труда.

5. Обработка полученных результатов

ASTM стандартизирует метод определения активности катализаторов каталитического крекинга в соответствии со своими стандартами ASTM D 3907 и ASTM D 5154 [9], в которых описывается техника определения селективности продуктов. Этот метод испытаний охватывает определение активности и селективности равновесных катализаторов и дезактивированных катализаторов в лабораторных условиях. Активность оценивается на основе массовой процентной конверсии газойля в установке микроактивности. Селективность оценивают на основе массовых процентных выходов продуктов, образующихся в результате каталитического крекинга газойля.

В дополнение к полученным продуктам, таким, как сухой газ, сжиженный газ, бензин, легкий и тяжелый газойли, в реакциях КК образуется кокс, становясь основной причиной дезактивации катализаторов. Он играет важную роль в установке, поскольку его сгорание генерирует энергию, которая затем транспортируется и доставляется в лифт-реактор для поддержания температуры. Для определения количества кокса в отработанном катализаторе проводится выжиг навески катализатора в кварцевой трубке при температуре 700 ºС в течение одного часа.

После доработки представленной методики возможно сопоставить данные работы установки (МАК) с режимом работы действующей промышленной установки, что в последующем позволит подбирать оптимальный технологический режим. Эффективную оценку микроактивности катализаторов можно резюмировать в виде схемы (рис. 7).

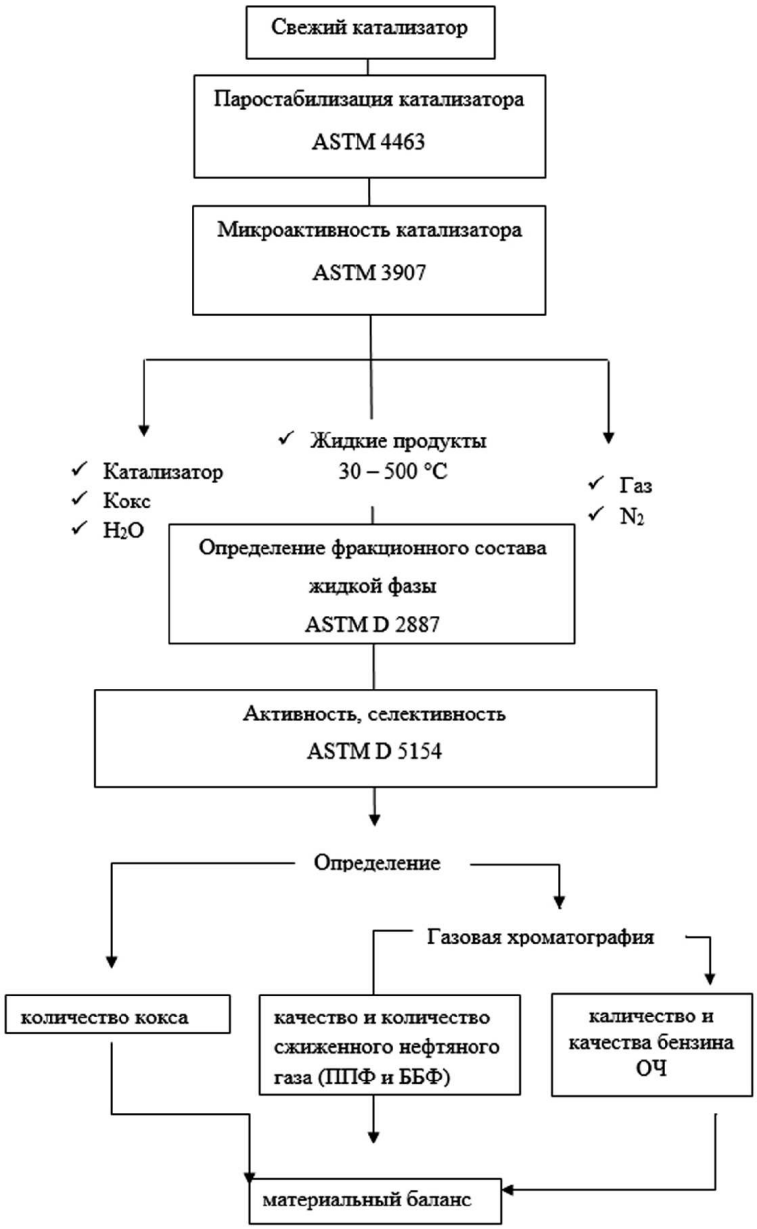


Рисунок 7 – Схема оценки катализаторов

Традиционный метод анализа микроактивности позволяет определить активность катализатора и провести исследования его селективности, а также определить фракционный состав жидкой фазы полученных продуктов. С помощью этой новой предлагаемой методологии оценки катализаторов каталитического крекинга мы можем получить больше информации, представляющей интерес для установки. В дополнение к данным активности и селективности катализаторов с помощью этой методологии можно учесть еще и следующие показатели:

1) качество и количество сжиженного нефтяного газа (ППФ и ББФ);
2) количество произведенного кокса;
3) количество бензина и его качество с помощью метода газовой хроматографии для определения октанового числа;
4) материальный баланс.

Литература:

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с.
2. Гончаров С.В., Самохвалов А.И., Лапкин С.А. Проблема выбора микросферического катализатора крекинга // Российский хим. Журнал (Журнал Российского общества им. Д.И. Менделеева). – 1997. – Т. 41. – № 1.– С. 51–77.
3. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа, 2015.
4. Методы оценки активности катализаторов крекинга / Э.А. Караханов [и др.] // Вестник МГУ, Сер.2. Химия. – 1987. – Т. 28. – № 2. – С. 167–171.
5. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. // Journal of the Institute of Petroleum. – 1972. – № 58(560). – P. 83.
6. ASTM D 2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, 2005.
7. ASTM D3907. Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, 2003.
8. ASTM D4463. Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM International, 2006.
9. ASTM D 5154. Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test1.
10. Bryden K., Weatherbee G., Habib E.T. Jr. Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes // Grace Catalysts Technologies Catalagram. – 2013. – № 113. – P. 1–21.
11. Dupain X., Krul R.A., Makkee M., Moulijn J.A. // Catal. Today 106. – 2005. – P. 288.
12. KNT-group production of sorbents and catalysts / Катализаторы крекинга микросферические; Научно-исследовательскийцентр. – URL : https://www.kntgroup.ru/ru/about/scientific-research-center
13. Vieira R.C., Pinto J.C., Biscaia E.C.Jr., Baptista C.M.L.A., Cerqueira H.S. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – № 43. – P. 6027.
14. Mauleon J.L., Courcelle J.C. FCC heat balance critical for heavy fuels // OGJ 21. – 1985. – P. 64–70.
15. Mota C.J.A., Rawet R. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – № 34. – P. 4326.
16. Ravichander N., Chiranjeevi T., Gokak D.T., Voolapalli R.K., Choudary N.V. FCC catalyst and additive evaluation – A case study // Catalysis Today. – 2009. – № 141. – P. 115–119.
17. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C. // Appl. Catal. A: Gral. 207. – 2001. – P. 199.
18. Sapre A.V., Leib T.M. Translation of laboratory fluid cracking catalyst characterization tests to riser reactors // ACS Symp. Series FCC2. – 1991. – P. 144–161.
19. Young G.W. Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory // Stud. Surf. Sci. Catal. 76. – 1993. – P. 257–292.
20. Young K., Imhof P., Baas M. // Petroleum Chemistry Division Preprints47. – 2002. – P. 281.
21. Corma A., Martinez A., Martinez-Triguero L.J. Limitations of the microactivity test for comparing new potential cracking.
22 Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – № 1–2. – P. 227–242.

References:

1. Akhmetov S.A. Technology for the deep processing of oil and gas. – SPb. : Nedra, 2013. – 544 p.
2. Goncharov S.V., Samokhvalov A.I., Lapkin S.A. The problem of the choice of a microspherical cracking catalyst // Russian chem. Journal (Journal of the Russian Society named after D.I. Mendeleev). – 1997. – V. 41. – № 1. – P. 51–77.
3. GOST 511-8226. Fuel for engines. Research method for determining the octane number, 2015.
4. Methods for assessing the activity of cracking catalysts / E.A. Karakhanov [et al.] // Bulletin of Moscow State University, Ser. 2. Chemistry. – 1987. – V. 28. – № 2. – P. 167–171.
5. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. // Journal of the Institute of Petroleum. – 1972. – № 58(560). – P. 83.
6. ASTM D 2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, 2005.
7. ASTM D3907. Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, 2003.
8. ASTM D4463. Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM International, 2006.

9. ASTM D 5154. Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test1.

10. Bryden K., Weatherbee G., Habib E.T. Jr. Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes // Grace Catalysts Technologies Catalagram. – 2013. – № 113. – P. 1–21.

11. Dupain X., Krul R.A., Makkee M., Moulijn J.A. // Catal. Today 106. – 2005. – P. 288.

12. KNT-group production of sorbents and catalysts / Microspherical cracking catalysts; Research and Development Center. – URL : https://www.kntgroup.ru/ru/about/scientific-research-center

13. Vieira R.C., Pinto J.C., Biscaia E.C.Jr., Baptista C.M.L.A., Cerqueira H.S. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – № 43. – P. 6027.

14. Mauleon J.L., Courcelle J.C. FCC heat balance critical for heavy fuels // OGJ 21. – 1985. – P. 64–70.

15. Mota C.J.A., Rawet R. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – № 34. – P. 4326.

16. Ravichander N., Chiranjeevi T., Gokak D.T., Voolapalli R.K., Choudary N.V. FCC catalyst and additive evaluation – A case study // Catalysis Today. – 2009. – № 141. – P. 115–119.

17. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C. // Appl. Catal. A: Gral. 207. – 2001. – P. 199.

18. Sapre A.V., Leib T.M. Translation of laboratory fluid cracking catalyst characterization tests to riser reactors // ACS Symp. Series FCC2. – 1991. – P. 144–161.

19. Young G.W. Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory // Stud. Surf. Sci. Catal. 76. – 1993. – P. 257–292.

20. Young K., Imhof P., Baas M. // Petroleum Chemistry Division Preprints47. – 2002. – P. 281.

21. Corma A., Martinez A., Martinez-Triguero L.J. Limitations of the microactivity test for comparing new potential cracking.

22 Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – № 1–2. – P. 227–242.

УДК 665.632

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДО-БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

●●●●●

3D-MODELING OF WATER-BITUMINOUS EMULSIONS PRODUCTION UNIT

Федотова Наталья Андреевна
магистр кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

Ахметзанова Рузиля Наилевна
магистр кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

Емельянычева Елена Анатольевна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский технологический университет
knitu-kxti@mail.ru

Аннотация. Рассмотрена технология приготовления водо-битумных эмульсий катионного типа дорожного назначения, разработана 3D-модель установки производства водо-битумных эмульсий. Выполнение 3D-модели реализовано в программном пакете AutoCAD 3D Plant Design.

Ключевые слова: водо-битумная эмульсия, установка производства, 3D-модель.

Fedotova Natalya Andreevna
Master of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,
Kazan National Research Technological University

Akhmetzanova Ruzilya Nailevna
Master of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,
Kazan National Research Technological University

Emelyanycheva Elena Anatolyevna
Ph. D., Associate Professor of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,
Kazan National Research Technological University;
knitu-kxti@mail.ru

Annotation. The technology of preparation of cationic type water-bitumen emulsions for road use is considered, a 3D model of a plant for the production of water-bitumen emulsions is developed. The 3D model is implemented in the AutoCAD 3D Plant Design software package.

Keywords: water-bitumen emulsion, production unit, 3D-model.

Водо-битумные эмульсии (ВБЭ) находят все большее применение в качестве вяжущих материалов. Это считается одной из характеризующих в наше время тенденций формирования дорожного строительства, как за рубежом, так и в России [1]. Применение эмульсий сопряжено с рядом преимуществ перед классическими битумными вяжущими: снижение расхода битума из-за формирования более тонкой пленки вяжущего на поверхности каменного материала; экологичность и безопасность применения (битумные эмульсии почти не имеют запаха, не опасны и не горючи); увеличение сезона строительства и ремонта дорог [2].

Для приготовления ВБЭ рекомендуется использовать битумы нефтяные дорожные марки БНД 90/130 и катионный эмульгатор, который представляет собой оксиэтилированный олеилдиамин.

Для разработанных составов предложена технология производства ВБЭ. В процессе приготовления ВБЭ температура водной фазы составляет 70 °С, а битумной – 150 °С, при этом температура приготовления самой ВБЭ составляет 95 °С.

Производство битумной эмульсии предполагает установку непрерывного действия и включает в себя коллоидную мельницу. Установка производства ВБЭ состоит из блока подготовки водной фазы и блока приготовления ВБЭ.

Установка предназначена для производства водо – битумных эмульсий с производительностью 10 тонн в час. Установка блочного исполнения, непрерывного действия, с комбинированной системой дозирования компонентов и полуавтоматической системой управления.

Основное оборудование установки включает: блок приготовления водной фазы (1), блок дозирования эмульгатора и кислоты (2), коллоидную мельницу (3), емкость битума (4), которая оснащена перемешивающими устройствами и теплоизолированным корпусом, емкость хранения готовой ВБЭ (5). Установка оснащена системой пожаротушения и системой автоматизированного контроля, которая отражает мгновенные и временные параметры работы установки.

На данной установке предусмотрена пожарная вышка с лафетным стволом (6), с пенной системой пожаротушения.

Контроль за процессом приготовления водной фазы, за подачей битума в коллоидную мельницу и за выгрузкой готового продукта осуществляется автоматической системой контроля.

На рисунке 1 представлена 3D-модель установки производства ВБЭ, выполненная в программном пакете AutoCAD 3D Plant Design.

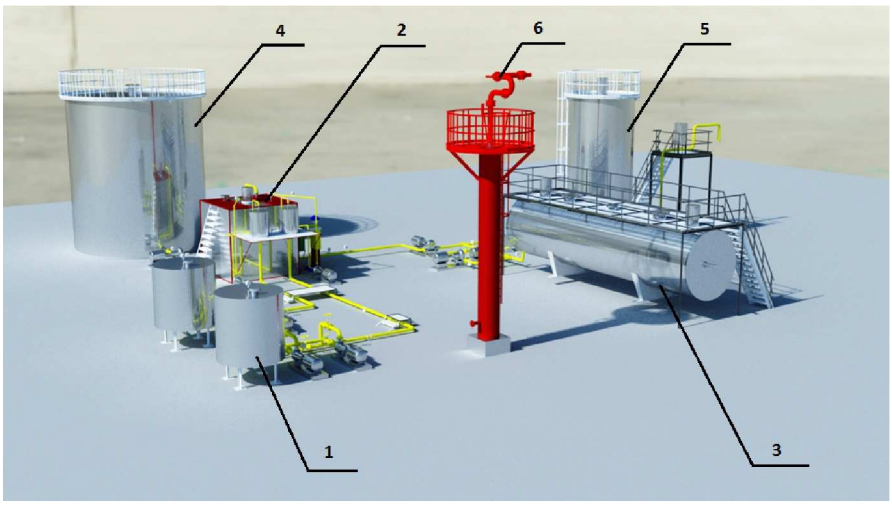


Рисунок 1 – 3D – модель установки производства ВБЭ

Оборудование расположено на бетонной площадке, с учетом норм противопожарных разрывов между основными блоками оборудования. 3D-модель отражает как основное оборудование и трубопроводы, так и эстакады обслуживания.

Сферами применения получаемого продукта являются: устройство тонкослойных шероховатых слоев износа, приготовление плотных эмульсионно-минеральных смесей.

Литература:

1. Оценка влияния структурно-группового состава нефтяных дорожных битумов на их эмульгируемость / Р.Р. Бикмуллина [и др.] // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 11.

2. Никишина М.Ф. Выбор нефтяных битумов для производства дорожных эмульсий. // Союздорнии. – М., 1971. – С. 160–180.

References:

1. Assessment of the influence of the structural-group composition of oil road bitumen on their emulsifiability / R.R. Bikmullina [et al.] // University of Technology Herald. – 2018. – V. 21. – № 11.

2. Nikishina M.F. Selection of petroleum bitumen for the production of road emulsions // Unions. – M., 1971. – P. 160–180.

УДК 767.61

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ УМЯГЧЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕНТОНИТОМ

●●●●●

PRE-SOFTENING OF WASTEWATER WITH MODIFIED BENTONITE

Хаджибаев Диёр Асадуллаевич
базовый докторант,
Джиззахский политехнический институт
erkabaevf@rambler.ru

Рузматов Икром
кандидат химических наук, доцент,
Джиззахский политехнический институт
erkabaevf@rambler.ru

Мухаммадиева Дилрабо Акрамовна
ассистент,
Ташкентский фармацевтический институт
erkabaevf@rambler.ru

Эркабаев Фуркат Ильясович
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неоргнаической химии АН РУз
erkabaevf@rambler.ru

Аннотация. При электрохимической очистке сточных вод от ионов хрома(VI) выход хрома по току очень низкий (16–17 %), вместе с тем, данным методом можно очистить сточные воды от примесей до ПДК.
Целью настоящего исследования, является изучение влияние многоатомных спиртов на выход по току хрома при электролизе сточных вод с шестивалентными ионами хрома и определение оптимальных условий процесса восстановления.
Установлено, что при электролизе очищаемых сточных вод использование в качестве добавки в исследуемый электролит 1.5–2 % глицерина в определенных условиях повышает выход по току хрома от 18 до 24,5 %.

Ключевые слова: электролиз, отработанный раствор, глицерин, ксилит, сорбит, плотность тока, выход по току.

Hadzhibaev Dear Asadullaevich
Doctorant,
Jizzakh Polytechnic Institute
erkabaevf@rambler.ru

Ruzmatov Ikrom
Ph. D., Associate Professor,
Jizzakh Polytechnic Institute
erkabaevf@rambler.ru

Mukhammadieva Dilrabo Akramovna
Assistant,
Tashkent Pharmaceutical Institute
erkabaevf@rambler.ru

Erkabaev Furkat Ilyasovich
Doctor of Technical Sciences,
Leading Researcher,
Institute of General and Neorgnaic Chemistry
of Academy of Sciences of Uzbekistan
erkabaevf@rambler.ru

Annotation. The electrochemical method of treatment of waste water and liquids waste is compact, effective and is divided into cathodic reduction, electrodialysis and electrocoagulation. At the same time, it should be noted that during the electrochemical reduction of chromium(VI) ions, the current yield of chromium is very low (16–17 %), however, this method can be used to purify waste water from impurities to MPC (maximum permissible concentration). In the process of metal reduction, most of the energy is spent on such undesirable processes as ion polarization, deposition of some impurities in the solution, and the resistance of the electrolyte. In this paper, we conducted research to increase the reduction of hexavalent chromium ions in the presence of polyatomic alcohols such as xylitol, sorbitol, and glycerin. The positive results of them showed a triatomic alcohol – glycerine. The aim of this study is to study the effect of triatomic alcohol on the current yield of chromium in the electrolysis of wastewater with hexavalent chromium ions and determine the optimal conditions of the process.
It was found that during the electrolysis of treated wastewater, the use of 1.5–2 % glycerol as an additive to the tested electrolyte under certain conditions increases the current yield of chromium from 18 to 24.5 %.

Keywords: electrolysis, liquid waste, glycerin, xylitol, sorbitol, current density, current output.

Введение. Восстановление ионов относительно токсичного шестивалентного хрома производится различными методами. Они делятся в основном на две большие группы: химические и электрохимические. Относительно эффективными способами очистки от соединений хрома

(VI) следует признать реагентные способы, в основе которых лежат окислительно-восстановительные процессы [1–2]. Но данные способы тоже имеют ряд существенных недостатков: характеризуются высокими нормами расхода реагентов, сопровождаются образованием больших количеств шламовых осадков и требуют существенных материальных затрат на мероприятия по защите технологического оборудования от коррозии так как осуществляются в сильно кислой среде. Методы электрохимической обработки хроматсодержащих сточных вод и растворов в свою очередь, делятся на катодное восстановление, электродиализ и электрокоагуляцию. При этом, надо отметить, что при электрохимическом восстановлении ионов хрома выход хрома по току очень низкий (16–17 %), поэтому очистку сточных вод рекомендуемым методом целесообразно осуществлять в труднодоступных районах, при образовании сточных вод до 50 $м^3$/ч, куда трудно регулярно завозить химические реагенты [3–5]. В процессе восстановления основная часть электроэнергии расходуется на нежелательные процессы, как поляризация ионов, осаждение некоторых примесей в растворе и сопротивление электролита. Установлено, что скорость электрохимического растворения анодов возрастает при увеличении плотности тока и при изменении pH в сторону повышения кислотности. Абсолютные значения скорости растворения анода составляют от 1 до 10 мг/мин. $дм^2$ [6–8].

Проведены опыты авторами [9] по изучению влияния многоатомных спиртов на восстановления ионов хрома. Результаты проведенных исследований по определению влияния различных многоатомных спиртов, таких как глицерин, ксилит, сорбит на восстановление ионов хрома(VI) показали, что из вышеуказанных многоатомных спиртов глицерин является наилучшей добавкой для повышения степени очистки при электрохимическом восстановлении шестивалентных ионов хрома.

Работа некоторых авторов [10] посвящена изучению процессов комплексообразования ионов хрома(III) с многоатомными спиртами и серной кислотой потенциометрическим методом.

Авторами показано, что ионы хрома(III) в щелочной среде с глицерином образуют комплексное соединение в виде тетрагидроксильного комплекса [11–12].

$$Cr(OH)_4^- + gl = Cr(OH)_3gl^+ OH$$

$$Cr(OH)_4^- + gl = Cr(OH)_4\, gl$$

В ходе исследований авторами физико-химическими методами исследования также, установлено образование комплексного соединения серной кислоты с глицерином при соотношении H_2SO_4 : gl = 1 : 1.

При электролизе, выяснение механизма восстановления ионов хрома(VI), повышение выхода хрома по току и утилизация отработанных электролитов при электролизе хрома являются важными моментами данного исследования.

В данном процессе восстановление ионов хрома напрямую зависит от кислотности раствора. Кислотность раствора играет основную роль при восстановлении шестивалентного хрома до металлического из стандартного электролита.

Целью настоящего исследования является повышение выхода по току хрома при электролизе отработанных растворов в присутствии многоатомных спиртов и определение оптимальных условий процесса.

Методы и материалы. В качестве объекта исследования использованы хроматсодержащие сточные воды гальванического цеха хромирования и многоатомные спирты. Для определения содержания ионов хрома в растворах применен фотоколориметрический метод исследования.

Результаты и обсуждение. Для повышения выхода по току хрома и установления оптимальных условий электрохимического восстановления шестивалентного хрома в стандартном электролите, нами проведен электролиз при условиях: объем электролита – 200 мл, концентрация ионов шестивалентного хрома – 0,1 г/л, катод – графит, время – 1,5 часа.

Концентрацию ионов хрома(VI) и хрома(III) до и после электролиза определяли на фотоколориметре КФК-3. Для определения оптимальных условий электрохимического восстановления шестивалентного хрома проведены опыты при различных катодных плотностях тока (табл.1).

Таблица 1 – Влияние плотности тока на выход по току хрома $V_{р\text{-}ра}$ = 200 мл, C_{Cr} = 0,1 г/л, катод – графит, τ = 1.5 часа

№ п/п	Плотность тока, $А/дм^2$	Выход по току хрома, %
1	2	3
1	0	0
2	2	0,2
3	4	0,7
4	6	2,2
5	7	6.0
6	8	14.0

Окончание таблицы 1

1	2	3
7	10	17.0
8	**12**	**18.0**
9	14	18.1
10	16	18.0
11	18	18.2
12	19	18.0
13	20	18.3
14	21	18.2
15	22	18.2

Из таблицы 1 видно, что в лабораторных условиях процесс восстановления при плотности тока 11,5–12 А/дм^2 протекает с наибольшим выходом. Дальнейшее увеличение плотности тока незначительно влияет на выход по току хрома и приводит к перегреванию электролита.

В нейтральной среде процесс восстановления не происходит, с увеличением концентрации серной кислоты до 3–4 г/л, выход по току хрома увеличивается, дальнейшее увеличение концентрации кислоты не влияет на увеличение выхода по току хрома (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние концентрации серной кислоты на выход по току хрома V = 200 мл; C_{Cr} = 0.1 г/л; i = 12 А/дм^2; катод – графит, τ = 1.5 часа

№ п/п	Концентрация H_2SO_4, г	Выход по току хрома, %
1	0	0
2	0,5	1.0
3	1.0	4.0
4	1,5	7.0
5	2.0	8.0
6	2.5	10.1
7	3.0	14.5
8	4.0	15.5
9	5.0	16.0
10	6.0	16.0
11	7.0	16.9
12	**8.0**	**18.0**
13	10.0	18.2
14	12.0	18.1
15	14.0	18.1

При избыточном содержании серной кислоты в процессе восстановления происходит чернение раствора, очевидно из-за обугливания присутствующего органического восстановителя.

Таблица 3 – Изменение выхода по току хрома от времени $V_{р\text{-}ра}$ = 200 мл, C_{Cr} = 0.1 г/л, H_2SO_4 = 10 г, i = 12 А/дм^2; катод – графит

№ п/п	Время, мин	Выход по току хрома, %
1	0	0
2	5	2.9
3	10	5.2
4	15	6.1
5	20	8.0
6	25	10.1
7	30	14.3
8	35	15.4
9	40	16.0
10	45	16.5
11	50	16.9
12	55	18.0
13	**60**	**18.2**
14	65	18.1
15	70	18.1

Исследования по электролизу хроматсодержащих растворов показывают, что в течение 1 часа протекает процесс уменьшения концентрации ионов шестивалентного хрома от 50 г/л до 31–32 г/л и соответственно – увеличение содержания ионов трехвалентного хрома до 8–9 г/л (табл. 3). В дальнейшем протекает процесс одновременного восстановления металлического хрома из ионов хрома (VI) и хрома (III).

Известно, что многоатомные спирты со многими металлами образуют комплексные соединения [13], в том числе, с трехвалентным хромом, восстановленным во время электролиза из раствора с ионами хрома(VI), который способствует увеличению выхода по току. Изучением влияния различных концентраций глицерина на процесс восстановления ионов хрома(VI) выявлена оптимальная концентрация глицерина на относительное повышение выхода хрома по току (рис.).

Результаты электролиза на таб.4 показывает, что добавлении глицерина в электролит до 1.5–2 %, увеличивается количество восстановленного металлического хрома и соответственно выход по току повышается до 23.1 %.

Опыты по титрованию раствора, содержащего оксид хрома(VI) в присутствии глицерина также показывает образование тетрагидроксид глицератного комплекса хрома.

При титровании раствора оксида хрома осадок не образуется, а цвет раствора меняется от коричневого до желтого цвета, что указывает на образование анионных аквакомлексов .

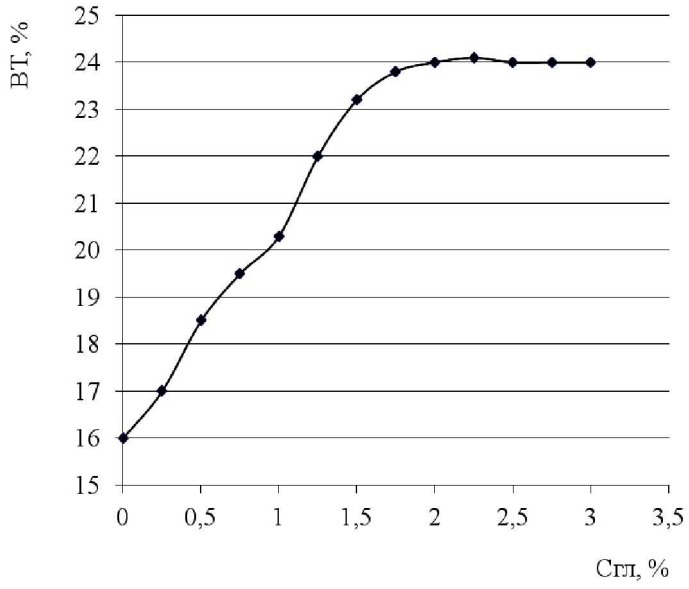


Рисунок – Влияние количества глицерина на выход по току хрома.
$V_{р\text{-}ра}$ = 200 мл, C_{Cr} = 0.1 г/л, H_2SO_4 = 10 г, i = 12 А/дм^2; катод – графит

Полученные результаты проведенных исследований дали возможность повысить выход по току хрома от 16 до 23.1 % и определить оптимальные условия проведения процесса. Определено, что при плотности тока 11–12 А/дм^2 процесс протекает оптимально, а серная кислота при концентрации около 4–5 г/л способствует максимальному восстановлению шестивалентного хрома. Установлено, что в течение часа происходит восстановление основного количества ионов хрома.

Заключение. Результаты проведенных исследований показывают, что при электрохимическом восстановлении хрома в присутствии глицерина, до некоторой степени, увеличивается выход по току хрома (до 24 %). Применение электрохимических методов очистки сточных вод от ионов шестивалентного хрома, не смотря на расход металла и электроэнергии, позволяет очистить загрязненные растворы до ПДК. Оборудование данного метода является компактным, эффективным, удобным в использовании и обслуживании.

Литература:

1. Авт.св. № 882951, СССР МКИ C02F1/70. Способ очистки сточных вод от соединений хрома. В.С. Галахов, Э.П. Агасян, В.А. Комаров, В.А. Ушков и Б.Б. Блинов.
2. Обезвреживание хромсодержащих сточных вод / Е.В. Шемякина [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – Л., 1995. – № 10. – С. 4–7.
3. Временные рекомендации по электрохимической очистке промышленных сточных вод от шестивалентного хрома с использованием стальных электродов. – М. : Химия, 1977. – 35 с.
4. Журков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод : Справочное пособие. – М. : Стройиздат, 1977. – 204 с.

5. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л. : Стройиздат, Ленинградское отд., 1987. – С. 145.

6. Баранов Е.Л., Смирнов Д.Н., Кнохинов Б.И. Комплексные технологические схемы очистки сточных вод с возвратом воды в производство. Вып 15. – М. : ЦНИИ электроника, 1978. – 38 с.

7. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. –Л. : Химия, 1976. – 216 с.

8. Влияние многоатомных спиртов на восстановление хрома (VI) / С. Ишанходжаев [и др.] // Научно-техническая конференция с международным участием «Истиклол», Проблема и перспективы химии и химической технологии. – Наваи., 29–31 дек. 1988 г. – Наваи, 1988. – С. 71–72.

9. Исследования процесса восстановления ионов шестивалентного хрома / Ф.И. Эркабаев [и др.]; ТошКТИ Фан хафталиги. – Тошкент, 3–5 апрель 2001. – 87 с.

10. Васильева В.Н., Васильев В.П. Комплексообразования хрома(III) с многоатомными спиртами // Химия и химическая технология. – 1970. – № 13. – С. 21.

11. Животовский Э.А. Электрохимическая обработка металлопродукции. Справочник. – М. : Металлургия, 1986. – 385 с.

12. Ишанходжаев С. Химия и технология получения сурьмы, свинца и их соединения в присутствии многоатомных спиртов : Дисс. … д-ра. тех. наук. – Т., 1997. – 343 с.

References:

1. Auth. St. № 882951, USSR MKI C02F1/70. A method for treating waste water from chromium compounds. B.C. Galakhov, E.P. Agasyan, V.A. Komarov, V.A. Ushkov and B.B. Blinov.

2. Neutralization of chromium-containing wastewater / E.V. Shemyakin]et al.] // Water supply and sanitary equipment. – L., 1995. – № 10. – P. 4–7.

3. Temporary recommendations for electrochemical treatment of industrial waste water from hexavalent chromium using steel electrodes. – M. : Chemistry, 1977. – 35 p.

4. Zhurkov A.I., Mongite I.L., Rodzilier I.D. Rozelle cleaning Methods industrial waste water : Reference book. – M. : Stroizdat, 1977. – 204 p.

5. Yakovlev S.V., Krasnoborodko I.G., Rogov V.M. Technology of electrochemical water treatment. – L. : Stroyizdat, Leningrad Department, 1987. – P. 145.

6. Baranov E.L., Smirnov D.N., Knokhinov B.I. Complex technological schemes of wastewater treatment with water return to production. Issue 15. – M. : Central research Institute of electronics, 1978. – 38 p.

7. Granovsky M.G., Lavrov I.S., Smirnov O.V. Electric treatment of liquids. – L. : Chemistry, 1976. – 216 p.

8. Influence of polyatomic alcohols on chromium (VI) recovery / S. Ishankhodzhaev [et al.] // Scientific and technical conference with international participation «Istiklol», Problem and prospects of chemistry and chemical technology, – Navai., 29–31 Dec. 1988. – Navai, 1988. – P. 71–72.

9. Studies of the recovery process of hexavalent chromium ions / F.I. Erkabaev [et al.]; Toschi Fan haftaligi. – Toshkent, 3–5 April 2001. – P. 87.

10. Vasilieva V.N., Vasiliev V.P. Complexation of chromium (III) with multi-atomic alcohols // Chemistry and chemical technology. – 1970. – № 13. – P. 21.

11. Zhivotovsky E.A. Electrochemical processing of metal products. Handbook. – M. : Metallurgy, 1986. – 385 p.

12. Ishankhodjaev S. Chemistry and technology of obtaining antimony, lead and their compounds in the presence of polyhydric alcohols : Diss. Dr. technical Sciences. – T., 1997. – 343 p.

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

●●●●●

MATHEMATICAL MODELING OF THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

Халайзаде Турал Рафиг оглы
магистрант
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
halayzadetural@gmail.com

Юсубов Фахраддин Вали оглы
доктор технический наук, профессор,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

Аннотация. Получена математическая модель процесса каталитического крекинга. Разработанная математическая модель учитывает превращения высокомолекулярных углеводородов, протекающих на поверхности микросферического цеолитного катализатора, и ориентирована на прогнозирование группового состава бензиновой фракции.
Оптимальный выход автомобильного бензина оказался равным У = 50.8%. Опыты, проведённые при найденных оптимальных режимных условиях, полностью подтвердили достоверность полученных результатов в промышленных условиях.

Ключевые слова: каталитический крекинг, планирование эксперимента, модель, оптимальный режим.

Khalayzadeh Tural Rafig oglu
Undergraduate,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
halayzadetural@gmail.com

Yusubov Fakhraddin Vali oglu
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Azerbaijan State University of Oil and Industry
yusfax@mail.ru

Annotation. A mathematical model of the catalytic cracking process is obtained. The developed mathematical model takes into account the transformations of high-molecular hydrocarbons occurring on the surface of a microspherical zeolite catalyst, and is focused on predicting the group composition of the gasoline fraction.
The optimal yield of automobile gasoline was equal to Y = 50.8 %. Experiments conducted under the found optimal operating conditions fully confirmed the reliability of the results obtained in industrial conditions.

Keyword: catalytic cracking, experiment planning, model, optimal mode.

Термические и многие термокаталитические процессы происходят при высоких температурах. Поэтому сырье необходимо сначала нагреть в трубчатых печах. В некоторых термокаталитических и в некоторых случаях процессах термического крекинга крекированное сырье нагревают под контактом твердого теплоносителя (катализатора), нагретого с сырьем. В процессе термического крекинга в качестве теплоносителя используются газообразные вещества (водяной пар, водород, углеводородные газы) и неэффективные твердые теплоносители (кокс, песок и т.д.). В процессе каталитического крекинга катализатор используется в качестве твердого теплоносителя. Эти катализаторы доступны в размерах порошка или микросферы.

Контакт сырья с теплоносителями различен (нагрев стационарного теплоносителя происходит из-за дыма топлива, сжигаемого в других устройствах, реакторах с кипящий слоем, реакторах элеватора и т.д.). В реакторах с кипящий слоем твердые катализаторы теплопередачи являются порошковыми или микросферными. В обоих случаях размер частиц составляет 10–120 мкм. Под воздействием потока газа или пара частицы катализатора движутся и образуют интенсивный перемешивающий слой, где происходит реакция. Частицы катализатора образуют кипящий слой, похожий по внешнему виду на поток жидкости. Он легко перемещается от одного устройства к другому (под действием собственного веса и вверх с помощью потока газа или пара).

Реакторные блоки для установок кипящий слоя отличаются расположением реактора и регенератора. Реактор, работающий по этому принципу, в основном состоит из следующих секций:

1) реакционная зона – это также называется объемом, занятым кипящийслоем;
2) испарительная часть – где пары углеводородов испаряются над катализатором отработавших газов;
3) осадочная часть – где пары реакции отделяются от частиц катализатора. Катализатор в последний раз очищают от продуктов реакции в циклонном сепараторе. Циклон-сепаратор расположен над отстойником.

Кипящий слой создается потоком пара, подаваемого катализатором через распылительное сопло. Объем кипящий слоя регулируется продолжительностью времени пребывания катализатора в реакторе (2–10 минут). В этом случае диаметр реактора принимается таким, чтобы скорость паров в

кипящий слое составляла 0,4–0,7 м/с. Высота кипящий слоя, который определяет продолжительность реакции, определяется качеством сырья и активностью катализатора. При использовании трудно разлагаемого сырья и низко активных катализаторов усилие в кипящий слое должно быть высоким, иначе уровенькипящий слоя будет низким [1].

Дезактивированный катализатор непрерывно выливается в испаритель. Особое внимание уделяется испарению катализатора. Плохое испарение приводит к потере сырья, увеличению выхода кокса, увеличению содержания водорода, увеличению расхода воздуха на регенерацию и так далее. вызывает. Поэтому особое внимание уделяется испарителю. В испарительной части с помощью водяного пара создается кипящий слой.

Высота зоны седиментации реактора зависит от расположения циклонных сепараторов (одно-, двух-, иногда трехступенчатых), установленных в этой части, и их эффективной работы. Как правило, диаметр осаждаемой части такой же, как у реакционной зоны реактора.

Подъемные реакторы и установки для крекинга в кипящий слое более широко используются в промышленности. В таких реакторах сырье и рециркуляция поступают в реактор по различным линиям. Продукты крекинга из свежего сырья быстрее отделяются от катализатора, проходят через циклонную систему и удаляются из зоны седиментации. Рециркуляция приводит к образованию трещин в кипящий слое.

Комбинированная установка каталитического крекинга, эксплуатируемая в нашей стране, работает по схеме переработки вакуумного дистиллята прямого обжига и гидроочистки дистиллята дизельного топлива по топливной схеме. Мощность установки вакуумной дистилляции составляет 2000 тыс. т / год, а переработка вакуумного дистиллята по принятой технологии позволяет получать следующие продукты:

– высокооктановый компонент для бензина;
– пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции как сырье для алкилирования и нефтехимии;
– фракция каталитического крекинга 195–350 ^{o}C направляется на очистку водорода;

Кипящие фракции каталитического крекинга при температуре 300–420 °C и выше 420 °C в качестве компонента котельного топлива и в качестве сырья для 43-ступенчатой установки плавного коксования;

– сухие углеводородные газы;
– сероводород, растворенный в растворе метилдиэтаноламина.

Следующие блоки предназначены для процесса каталитического крекинга:

– реакторный блок;
– установка ректификации и обработки конденсата;
– воздушный компрессор.

Суть процесса каталитического крекинга углеводородов основана на разложении высокомолекулярных компонентов сырья на более мелкие молекулярные соединения и распределении водорода по разорванным «углерод-углеродным» связям. Это приводит к образованию продуктов крекинга и кокса, осажденного на поверхности катализатора [2–4]..

Процесс каталитического крекинга можно представить следующим образом:

– попадание сырья на поверхность катализатора (внешняя диффузия);
– трещины на поверхности катализатора и частично на внутренних порах;
– десорбция нереакционноспособной части продуктов и сырья;
– удаление продуктов крекинга из зоны реакции для дальнейшей ректификации.

Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга представлена на рисунке 1.

Основными технологическими параметрами, влияющими на требуемое качество и коэффициент текучести продуктов крекинга, являются:

– свойства применяемого катализатора крекинга;
– температура процесса;
– количество циклов катализатора;
– время контакта сырья и катализатора;
– качество крекинга сырья;

Катализатор крекинга должен обладать следующими свойствами, чтобы обеспечить максимальный выход целевых продуктов и минимальное количество вторичных продуктов, а также для достижения высоких технико-экономических показателей:

– высокая активность, которая определяет более глубокую трансформацию сырья при тех же условиях;
– высокая селективность, характеризующая способность катализатора ускорять реакции, идущие в нужном направлении, снижать скорость вторичных реакций.

Высокие регенеративные свойства, характеризующиеся способностью быстро и многократно восстанавливать свою активность, селективность без разрушения пористой структуры и распадающихся частиц при окислительной регенерации. Стабильность, селективность и механические свойства катализатора во время работы очень важны для каталитических систем с кипящий слоем.

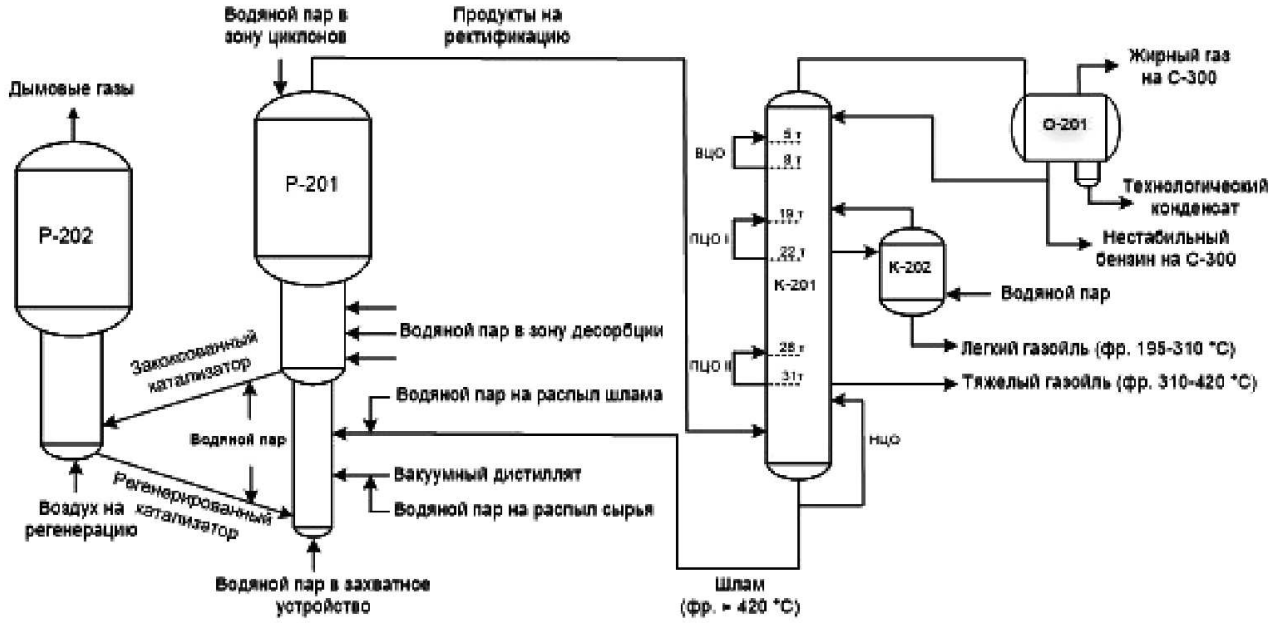


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема процесса каталитического крекинга вакуумного газойля: Р-201 – реактор; Р-202 – регенератор; ВЦО, НЦО, ПЦО I, ПЦО II – верхнее, нижнее, первое и второе циркуляционные орошения; К-201, К-202 – ректификационная и отпарная колонны; О-201 – газоводоотделитель; С-300 – секция абсорбции и газофракционирования

Технологический режим работы устройства основан на следующих основных параметрах:

1) расход и температура сырья – 160–380 м^3 / час и не более 340° С;
2) расход шлама в реактор – не более 20 м^3 / час;
3) водяного пара в захватное устройство лифт-реактора – 5000–8300 м^3 / час;
4) температура в середине кипящего слоя и давление в отстойной зоне регенератора – не должно превышать 700 °С и 0,14 МПа ;
5) температура регенерированного катализатора – не должен превышать 700 °С;
6) температура крекинга и давление в отстойной зоне реактора – 515 °С və 0,125 МПа.

При этом оптимизация режимов работы установки на стадии каталитического превращения высокомолекулярных углеводородов в лифт-реакторе определяется, в первую очередь, в зависимости от характеристик перерабатываемого сырья, температуры сырья и регенерированного катализатора, его активности, а также кратности циркуляции данных потоков [5].

Учитывая, что в процессе каталитического крекинга переработке подвергается тяжелое нефтяное сырье (фр. 350–570+ °С), а также большое число параметров, влияющих на показатели процесса, для исследования свойств и управления химико-технологическим объектом использован комплексный подход, на основе метода математического моделирования

Моделирование работы промышленных установок каталитического крекинга

При моделировании многокомпонентного процесса наиболее важным этапом, определяющим прогнозирующую способность модели, является выбор уровня детализации механизма каталитических превращений групп углеводородов, а также описание дезактивации катализаторов с использованием селективных или неселективных моделей [6].

На основе установленных углеводородных структур составлен список возможных реакций, содержащих высокомолекулярные углеводороды вакуумной перегонки, проведен подробный термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга с использованием методов квантовой химии, а температура каталитического крекинга преобразуется в температуру каталитического крекинга при первичных и вторичных реакциях.

Уровень детализации химических превращений при кинетическом описании выбран в зависимости от требуемой предсказательной силы модели в отношении ряда конкретных задач (прогнозирование группового состава и октанового числа бензиновой фракции, состава жирного газа, и кокса) и определен чувствительностью модели к составу перерабатываемого сырья, набором экспериментальных и лабораторных данных при идентификации групп углеводородов тяжелых фракций.

Разработанная формализованная схема учитывает превращения высокомолекулярных углеводородов, протекающих на поверхности микросферического бицеолитного катализатора, и ориентирована на прогнозирование группового состава бензиновой фракции и жирного газа, в частности, содержания пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, и кокса.

При прогнозировании активности регенерированного катализатора учтено совместное влияние тяжелых металлов в сырье крекинга, поскольку увеличение содержание никеля в сырье крекинга способно снижать дезактивирующее действие (деалюминирование) ванадия, но увеличивать дегидрирующую способность катализатора, что приводит к увеличению степени его закоксованности.

При исследовании и планировании эксперимента процесса коксования в общим виде уравнение регрессии, полученное на основании опытных данных, описывается следующим образом (разделения ряда Тейлора).

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{N} b_j \cdot x_j + \sum_{\substack{U,j=1 \\ U \neq j}} b_{U,j} \cdot x_U \cdot x_j + \sum_{j=1}^{N} b_{jj} \cdot x_j^2 + \cdots, \quad (1)$$

где b_0 – свободный член уравнения регрессии; b_j – линейный эффект; b_{jj} – квадратный эффект; $b_{U,j}$ – эффектами парного взаимодействия.

В качестве основных факторов, влияющих на выход автомобильного бензина У (%), выбраны следующие показатели: X_1 – расход сырья, м^3/ч; X_2 – Водяного пара в захватное устройство лифт-реактора, м^3/ч; X_3 – Температура в середине кипящего слоя в отстойной зоне регенератора. Основные уровни для факторов приведены в таблице 1

Таблица 1 – Основные уровни для факторов

факторы	X_1	X_2	X_3
верхний уровень +1	380	8300	700
основной уровень 0	270	6600	695
нижний уровень -1	160	5000	690

Получена математическая модель процесса каталитического крекинга (1)

$$Y = 48{,}680 - 0{,}841 \cdot X_3 - 0{,}500 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1{,}500 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1{,}000 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0{,}562 \cdot X_1^2. \quad (1)$$

Применение разработанной математической модели процесса каталитического крекинга (1) позволяет комплексно оценить влияние состава сырья, основных параметров технологического режима, в частности температуры регенерированного катализатора и сырья, кратности циркуляции катализатора, расхода пара и др. на выход бензиновой фракции, жирного газа и кокса, а также изменение активности катализатора. Прогнозные расчеты позволяют корректировать режимы эксплуатации аппарата для увеличения выхода целевого продукта при сохранении высоких октановых характеристик и снижении избыточного коксообразования.

Литература:

1. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. Neft və qaz emalının texnologiyası. – Maarif, 2000. – 464 s.
2. Jorge Ancheyta. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. – John Wiley & Sons, Inc. Published, 2011.
3. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга / Д.С. Ершов [и др.] // Fundamental research. – 2017. – № 12. – С. 282–286.
4. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М. : Химия, 1992. – 265 с.
5. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки : справочник / под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыковой; пер. с англ. 3-го изд. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 944 с.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E., Nazarova G.Y. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274.

References:

1. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. Neft və qaz emalının texnologiyası. – Maarif, 2000. – 464 s.
2. Jorge Ancheyta. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. – John Wiley & Sons, Inc. Published, 2011.
3. Current state and development trends of the catalytic cracking process / D.S. Yershov [et al.] // fundamental research. – 2017. – № 12. – P. 282–286.
4. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliyev R.R. Catalysts of processes of deep oil refining. – M. : Chemistry, 1992. – 265 p.
5. Meyers R.A. Main processes of oil refining : Reference / edited by O.F. Glagoleva, O.P. Lykova; TRANS. from the 3rd ed. – SPb. : PSC «Profession», 2012. – 944 p.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E., Nazarova G.Y. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274.

УДК 665.63

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ПРОПАНА И БУТАНА НА АБСОРБЦИОННО-ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ

●●●●●

INCREASED YIELD OF PROPANE AND BUTANE IN AN ABSORPTION-GAS FRACTIONATION UNIT

Хафизова Светлана Ринатовна
кандидат химических наук,
доцент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Hafizovs@yandex.ru

Нурисламова Римма Ринатовна
студент группы МТК32-18-01 кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
RimmaNurislamova1995@yandex.ru

Аннотация. В данной работе рассмотрены способы увеличения отбора сжиженных газов на абсорбционно-газофракционирующей установке. С целью увеличения выхода продуктов установки был проведен структурно-функциональный анализ действующего производства. В результате проведенной работы было установлено, что узким местом данной установки является значительная потеря пропана и бутана с метан-этановой фракцией. Увеличение выхода пропана и бутана может быть достигнуто за счет увеличения давления срабатывания сбросного пружинного предохранительного клапана (СППК) на линиях нагнетания компрессоров ВК-2,3,4,5, позволяющего сжижать фракции C_3-C_4.

Ключевые слова: абсорбция, бутан, газофракционирование, компрессор, пропан, сепаратор, углеводород, фракция, штуцер.

Khafizova Svetlana Rinatovna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department «Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes»,
Ufa State Petroleum Technological University
Hafizovs@yandex.ru

Nurislamova Rimma Rinatovna
Student of the MTK32-18-01 group of the department «Gas chemistry and modeling of chemical-technological processes»,
Ufa State Petroleum Technological University
RimmaNurislamova1995@yandex.ru

Annotation. This paper discusses ways to increase the selection of liquefied gases in an absorption-gas fractionation unit. In order to increase the output of the plant products, a structural and functional analysis of the existing production was carried out. As a result of the work, it was found that the bottleneck of this installation is a significant loss of propane and butane with a methane-ethane fraction. An increase in the yield of propane and butane can be achieved by increasing the response pressure of the discharge spring safety valve (DSSV) on the discharge lines of VK-2,3,4,5 compressors, which allows liquefying the C3-C4 fractions.

Keywords: absorption, butane, gas fractionation, compressor, propane, separator, hydrocarbon, fraction, fitting.

Нефть – это сложная природная смесь органических веществ (углеводородов), которая является основным источником получения современных видов жидкого топлива – бензина, керосина, дизельного и котельного топлива, а также газовых фракций.

В зависимости от типа процесса переработки нефтяных фракций газы содержат в основном насыщенные углеводороды (процессы перегонки нефти и нефтяных фракций, гидрогенизационные процессы, риформинг, изомеризация) или непредельные (каталитический крекинг, термодеструктивные процессы) [1].

Сжиженные газы из природного и попутного нефтяного газов извлекают различными способами: низкотемпературной конденсацией, адсорбцией и ректификацией. Широкая фракция легких углеводородов состоит в основном из пропана и бутана, которые затем отделяются от более легких и тяжелых углеводородов фракционированием. При высоком содержании пропан-бутановой фракции в газах, направляемых на сжижение, часто используют метод компримирования.

Компрессионный метод основан на сжатии газа компрессорами и охлаждении его в холодильнике. При сжатии газов парциальное давление извлекаемых компонентов доводится до давления насыщенных паров этих компонентов. При этом они переходят из паровой фазы в жидкую. Оптимальное давление компримирования определяется многими факторами, в том числе составом исходного газа. Так, при 20 °С бутан сжижается при давлении 0,103 МПа, а пропан – 0,716 МПа. Газ сжимают с помощью двух- или трехступенчатого компрессора.

Температура сжижения чистого метана при атмосферном давлении составляет минус 161,5 °С. На реальную температуру сжижения природного газа оказывает влияние присутствие и количество

других компонентов смеси. Так, присутствие азота в природном газе понижает температуру сжижения и, следовательно, приводит к увеличению энергетических затрат на сжижение. Присутствие углеводородов тяжелее метана, наоборот, приводит к повышению температуры сжижения, но количество углеводородов C_3 и выше должно ограничиваться, чтобы избежать закупоривания аппаратуры при низких температурах.

В последние годы наметилась явная тенденция увеличения доли получаемых сжиженных газов, используемых в качестве моторных топлив. Причем в производство моторных топлив начали вовлекать не только пропан, пропан-бутановую фракцию и бутан, но и более легкие углеводороды, например сжиженный природный газ, который получают с использованием каскадных холодильных циклов, дросселей и турбодетандеров.

Процессы газофракционирования предназначены для получения из природных, газоконденсатных и нефтезаводских газов индивидуальных низкомолекулярных углеводородов C_1-C_6 (нормального или изостроения) или их фракций высокой чистоты, которые являются компонентами высокооктановых автобензинов и ценным нефтехимическим сырьем.

Разделение газов из предельных углеводородов дает выход следующих фракций: метано-этановой (сухой газ), пропановой, бутановой и изобутановой, пентановой и изопентановой, гексановой [2].

Если же сырье состоит из предельных и непредельных углеводородных компонентов, то разделение сырья расширит ассортимент углеводородных фракций, в результате получаются: метановая, этан-этиленовая, пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая, пентан-амиленовая фракции и тяжелые углеводороды C_6 и выше.

Сырьем блока АГФУ является прямогонная нестабильная бензиновая фракция НК – 180 °С, газ стабилизации и жирный газ установок АВТ и газ стабилизации установки риформинга.

Целевыми продуктами блока абсорбции и разделения углеводородных газов установок АВТ является пропановая фракция – сырье водородной установки, бутановая фракция – сырье установки алкилирования, фракция НК – 85 °С – сырье установки изомеризации, фракция 85–180 °С – сырье установки риформинга. Побочной продукцией является сухой газ, который сначала направляется на установку сероочистки, а затем в топливную сеть.

Целью строительства блока абсорбции и разделения углеводородных газов установок АВТ [3] является утилизация углеводородов C_3 и C_4, которые на данный момент сбрасываются в топливную сеть.

Основным критерием оценки эффективности работы газофракционирующего блока является четкость разделения сырья на фракции. Эталонным результатом работы можно считать отсутствие фракции углеводородов C_3-C_5 (жирный газ) в сухом топливном газе и фракции C_1-C_2 (сухой газ) в нестабильном бензине.

Требование к отсутствию жирного газа в сухом объясняется высокой ценностью углеводородов фракции C_3-C_5 для дальнейшей переработки в процессах О- и С-алкилирования. В то же время, наличие сухого газа в нестабильном бензине приводит к росту давления в аппаратах блока стабилизации и ухудшает качество пропан-пропиленовой фракции.

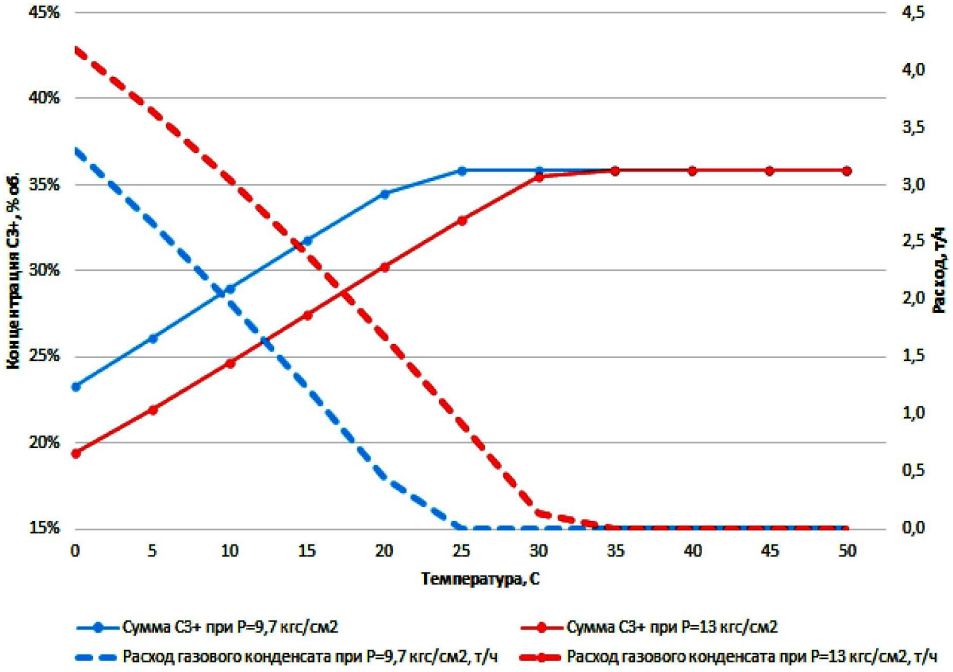


Рисунок 1 – Зависимость содержания C_{3+} в топливном газе и выхода газового конденсата от температуры при увеличении давления с 9,7 кгс/см^2 до 13,0 кгс/см^2

Для того чтобы увеличить выход продуктов установки, был проведен структурно-функциональный анализ действующего производства. В результате проведенной работы было установлено, что узким местом данной установки является значительная потеря пропана и бутана с метан-этановой фракцией. Увеличить выход пропана и бутана можно за счет увеличения давления срабатывания СППК на линиях нагнетания компрессоров ВК-2,3,4,5, позволяющего сжижать фракции C_3-C_4.

В программе моделирования технологических процессов UniSim Design был проведен расчет зависимости содержания C_{3+} в топливном газе и выхода газового конденсата от температуры при увеличении давления с 9,7 кгс/см^2 до 13,0 кгс/см^2 в отбойнике конденсата Е-2. Для выполнения расчета были отобраны пробы жирного, топливного газа и газового конденсата на входе и выходе из отбойника конденсата Е-2.

Исходные данные:

– технологический регламент и технологическая схема установки;
– лабораторные анализы из LIMS;
– показатели работы установки из АСОУП MES.

Рассчитанная зависимость представлена на рисунке 1.

Выводы:

– при увеличении давления в отбойнике конденсата Е-2 с 9,7 кгс/см^2 до 13,0 кгс/см^2 содержание C_{3+} в топливном газе уменьшается в среднем на 4 % об. (в диапазоне температур от 0 °С до 35 °С). При температуре выше 35 °С при фактическом составе газа конденсация углеводородов не наблюдается;

– при расходе жирного газа около 7500 нм^3/ч с повышением давления в отбойнике конденсата Е-2 до 13,0 кгс/см^2 в вышеуказанном диапазоне температур отбор конденсата увеличится на ≈ 1 т/ч.

Литература:

1. Берлин М.А. Переработка нефтяных и природных газов / М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, Н.П. Волков. – М., 1981. – С. 44–48.
2. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использования газа. – М. : Недра, 1988. – 248 с.
3. Дмитров А.В. Повышение эффективности установки АВТ / А.В. Дмитров, Г.Ю. Климентова // Вестник КТУ. – 2012 – С. 192–194.

References:

1. Berlin M.A. Processing of oil and natural gases / M.A. Berlin, V.G. Gorechenkov, N.P. Volkov. – M., 1981. – P. 44–48.
2. Balyberdina I.T. Physical methods of gas processing and use / I.T. Balyberdin. – M. : Nedra, 1988. – 248 p.
3. Dmitrov A.V. Improving the efficiency of the AVT / A.V. Dmitrov, G.Yu. Klimentova // Bulletin of KTU. – 2012. – P. 192–194.

УДК 622.09.70

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

●●●●●

STUDY PHYSIC-KOLLOIDS CHARACTERISTIC SOME POLYMERS APPLICABLE IN BORE SOLUTION

Хидоятова Насиба
магистрант,
Ташкентский архитектурно строительный институт
bjd1962@mail.ru

Юсупов Икром Намазович
старший преподаватель кафедры
«Экология и охраны окружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Холбоев Бахром Махмудович
Кандидат технических наук,
доцент кафедры «Экология и охраны окружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната.

Ключевые слова: полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, вязкость, плотность.

Hidoyatova Nasiba
Graduate Student,
Tashkent Architectural
and Construction Institute
bjd1962@mail.ru

Yusupov Ikrom Namazovich
Senior lecturer of the Ecology
and Environment Protection Department,
Karshi Institute of Engineering
and Economics,
Karshi, Republic Uzbekistan

Holboev Bahrom Mahmudovich
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department of
Ecology and Environmental Protection,
Karshi Institute of Engineering
and Economics,
Karshi, Republic Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Annotation. In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. Beside water solution copolymer relative viscosity powerfully grows with increase the concentrations; anomaly to viscosity exists already in the field of powerfully diluted solution moreover for copolymer she denominated strong, than for lignin and lignosulphonat.

Keywords: polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, viscosity, density.

Поиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в совершенствовании составов буровых растворов. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластовых вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов [1–3]. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа применяемых полимеров.

В этом аспекте представляло интерес изучение физико-химических свойств разработанных нами на основе отходов водорастворимых полимеров, которые как нам кажется, могут найти широкое применение в перспективе в приготовлении буровых растворов, в особенности устойчивых к воздействию агрессивных флюидов.

В качестве объекта исследований были применены сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а также некоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, лигносульфонат и др. Продукт реакции сополимеризации отхода процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН представляет собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, со специфическим запахом, их физико-химические характеристики полностью идентифицированы.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежеприготовленного сополимера характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимера, система в этом случае является гомогенной.

Со временем (в течение 5 час) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем хранений раствора (после 24 часа), возникает второй тип структуры – фибриллярные надмолекулярные образования, благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации функциональных групп и низкой их гидратацией. Старение сополимеров и их растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением pH водных растворов с уменьшением концентрации. Благодаря омылению амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы, степень диссоциации которых во много раз больше, чем амидных групп. Из-за электростатистического отталкивания одноименно заряженных групп COO^- – макромолекулы выпрямляются. При этом создаются благоприятные условия для возникновения связей между макромолекулами, что усиливает их взаимную ориентацию и приводит к формированию фибрилл.

При этом было установлено, что нагревание оказывает на процесс структурирования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. Так, при получасовом нагревании при 60 ^{o}C 10 %-ного свежеприготовленного раствора сополимера наблюдается такое же ускорение фибриллобразования, как при хранений раствора. Исследование изменение вязкости и pH растворов сополимеров в зависимости от концентрации показало, что они обладают слабощелочной реакцией, возрастающей с повышением содержания сополимера в растворе. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната. Аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Электронно-микроскопические исследование лигнина и лигносульфоната показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул – глобул и фибрилл. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющихся в зависимости от концентрации раствора природных полимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия для клееобразования. Дальнейшее разбавление приводит к деструкции клея.

В ходе исследовании было установлено, что взаимодействие разработанного нами водорастворимого сополимера с дисперсными частицами зависит от многих факторов: концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, засоленности и др. Среди минеральных суспензии систематически и подробно изучены почвенные и глинистые суспензии, завезенные Навбахорского, Риштанского, Чустского месторождений. Отмеченное в опытах уменьшение удельной вязкости фильтрата почвы по сравнению с исходными растворами лигнина и лигносульфоната подтверждает правильность второго предположения – происходит обволакивание поверхности почвенных частиц полимеров. Гранулометрический состав почвы влияет на процесс склеивания микроагрегатов. На фоне хлористого кальция частицы почвы разных размеров образуют наиболее рыхлые осадки в присутствии сополимера.

Таким образом, структурирование в минеральных суспензиях под влиянием сополимера находится в сложной зависимости от концентрации сополимера. Результаты исследований физико-химических свойств новых сополимеров, а также их влияние на формирование устойчивых к воздействию агрессивных флюидов агрегатов показали, что разработанные нами сополимеры в значительной мере создают благоприятные условия для обеспечения устойчивости стенок скважины.

Литература:

1. Булатов А.И., Магазов Р.Р., Шаманов С.А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения // Сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». – Краснодар, 2014. – С. 92–103.
2. Рязанов А.В. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Недра, 2009. –641 с.
3. Баранов В.С. Глинистые растворы в бурении. – М. : Гостоптехиздат, 2013. – 210 с.

References:

1. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. The influence of indicators of the properties of the drilling fluid and their types on the drilling rate. scientific papers of the scientific and technical center LLC Kubangazprom. – Krasnodar, 2014. – P. 92–103.
2. Ryazanov A.V. Encyclopedia of drilling fluids. –M. : Nedra, 2009. – 641 p.
3. Baranov V.S. Clay solutions in drilling. – M. : Gostoptekhizdat, 2013. – 210 p.

УДК 665.654(658).2(6)

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛЫХ МАСЕЛ
●●●●●
TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF WHITE OILS

Черкасова Елена Игоревна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
magister.fnnh@gmail.com

Мамукова Ленара Низамитдиновна
студент магистратуры кафедры химической
технологии переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
mamukova.lenara@bk.ru

Салахов Илшат Илгизович
кандидат технических наук,
доцент кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
magister.fnnh@gmail.com

Аннотация. Приводится краткий обзор технологий производства белых масел с применением различных гидрокаталитических процессов, с указанием сферы использования получаемой продукции.

Ключевые слова: белые масла, гидрокаталитические процессы, гидроизомеризация высокопарафинистого сырья, гидрирование рафинатов, переработка продуктов гидрокрекинга.

Cherkasova Elena Igorevna
Ph. D., Associate Professor Department of
chemical technology of oil
and gas processing,
Kazan National Research
Technological University
magister.fnnh@gmail.com

Mamukova Lenara Nizamitdinovna
Master Student of the Department of
chemical technology of
oil and gas processing,
Kazan National Research
Technological University
mamukova.lenara@bk.ru

Salakhov Ilshat Ilgizovich
Ph. D., Associate Professor Department of
chemical technology of
oil and gas processing,
Kazan National Research
Technological University
magister.fnnh@gmail.com

Annotation. An article gives a brief overview of the technologies for the production of white oils by various hydrocatalytic processes and indicates the scope of application of the obtained products.

Keywords: white oils, hydrocatalytic processes, hydroisomerization of highly paraffinic raw materials, raffinate hydrogenation, processing of hydrocracking products.

В соответствии с программой развития РФ до 2020 года на нефтеперерабатывающих заводах было запланировано внедрение вторичных процессов переработки нефти, которые повышают значение такого показателя, как глубина переработки нефти. В группу данных процессов вошли каталитические и гидрогенизационные технологии, одной из которых является процесс гидрокрекинга [1]. Продукты гидрокрекинга – ценное сырье для получения белых масел, пользующихся большим спросом у заграничных производителей продукции.

Белые масла – очищенная прозрачная смесь жидких фракций насыщенных углеводородов – бесцветных нефтяных масел, с очень низким содержанием тяжелых металлов, токсичных полициклических ароматических соединений, а так же соединений азота и серы, либо с их полным отсутствием. Относительно большинства минеральных, растительных и химических продуктов, белые масла обладают высокой стабильностью и отличной химической инертностью.

Белые масла технического назначения особо востребованы в бумажной, текстильной, стекольной, мебельной продукции, типографии и многих других предприятиях.

На сегодняшний день мировое производство данного вида масла представлено крупнейшими нефтяными компаниями, производящими различные виды смазочных материалов, а также компаниями, специализирующимися на производстве фармацевтических и медицинских субстанций. На заводах ведущих зарубежных нефтяных компаний – Exxon Mobil, Chevron, Shell, Total, Texaco, British Petroleum, Sonneborn, Citgo, Penreco, Petro-Canada и др. минеральные белые масла производят с использованием гидрокаталитических процессов [2].

Технология производства белых масел является одной из узкоспециальных областей нефтепереработки и подробные описания процессов публикуются в литературе сравнительно редко.

Самым распространенным методом получения белых масел является способ сернокислотной очистки. Данный метод характеризуется небольшим выходом целевого продукта, экономическими

убытками в связи с проведением процесса в периодическом режиме, а также использованием опасного химического вещества – олеума.

Кроме того, при сульфировании масляных дистиллятов олеумом образуется большое количество кислого гудрона (на 1 тонну белого масла приходится 1,55–1,65 тонн кислого гудрона) [3]. Кислые гудроны уносят с собой значительные количества непросульфированного масла и маслорастворимых сульфокислот, содержат огромное количество свободной серной кислоты (35–75 % мас.), которую нужно отделять путем разбавления водой и отстаивания [4]. Во всех случаях проведения сернокислотной очистки любым методом сульфирования утилизация кислого гудрона является сложной проблемой.

Технологии производства белых масел при помощи различных гидрокаталитических процессов разработаны для сведения к минимуму отходов при превращении нежелательных углеводородов в более желательные.

В отличие от сернокислотной очистки, в ходе которой происходит удаление нежелательных компонентов, гидрокаталитические процессы направлены на преобразование смол, гетероатомных соединений серы, кислорода, азота, ароматических и н-парафиновых углеводородов в более желательные за счет каталитического взаимодействия с водородом. Основными преимуществами гидрокаталитических процессов являются:

– высокий выход и качество целевого продукта;
– отсутствие опасных для экологии отходов;
– непрерывность процесса;
– гибкость процесса [5].

В настоящее время технология производства высокоочищенного белого масла очень разнообразна и может включать в себя, как одну стадию гидрооблагораживания сырья, так и совокупность процессов, таких как гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидрирование с получением продуктов, которые отвечают самым строгим требованиям очистки в нефтепереработке.

Подходящий технологический вариант, в основном, определяется качеством сырья и областью применения белого масла, а также индивидуальными требованиями к продукту [6].

Основные способы получения белых масел с применением различных гидрокаталитических процессов:

– гидрирование рафинатов селективной очистки;
– гидроизомеризация высокопарафинистого сырья;
– гидрокаталитическая переработка продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

Главной целью каждого из вышеперечисленных способов получения белых масел является обеспечение высокой степени очистки продукта за счет каталитического превращения под действием водорода нежелательных углеводородов, к которым относятся ароматические углеводороды, гетероатомные и ненасыщенные соединения, в более желательные парафинонафтеновые углеводороды.

Получение белых масел как технического, так и пищевого/медицинского уровня качества из рафинатов селективной очистки заключается в последовательном проведении нескольких стадий гидрирования – гидрооблагораживания. На первых стадиях с использованием кобальт- или никель-молибденовых катализаторов происходит гидроочистка сырья, удаление нежелательных серо- и азотсодержащих соединений, а также частичное гидрирование ароматических углеводородов [7].

Продукт первой стадии гидрогенизации соответствует белым маслам технического уровня качества. На последующих стадиях происходят преимущественно глубокие химические процессы насыщения водородом остаточных количеств ароматических углеводородов, особенно полициклических, в присутствии очень активных катализаторов на основе благородных металлов.

Катализаторы стадий гидрирования обычно содержат благородный металл VIII группы (платина, палладий или никель Ренея) на неорганическом носителе и работают при высоких давлениях (10-35 МПа) [8].

На рисунке 1 приведена принципиальная технологическая схема производства белых масел компании BASF, которую можно принять за типичную схему получения белых масел технического и пищевого/медицинского уровня качества из рафинатов селективной очистки. Сырьё проходит теплообменник 1, печь 2 и поступает в реактор 3 первой стадии гидроочистки на алюмоникельмолибденовом катализаторе (NiO/MoO на Al_2O_3) при температуре 300–380 ^{0}C и давлении 8–15 МПа. Гидрогенизат из реактора первой стадии гидроочистки 3 направляется сначала в сепаратор высокого давления 4, затем поступает в сепаратор низкого давления 5, где газообразные продукты (сероводород, аммиак и легкие углеводороды) удаляются. Жидкая часть продукта направляется в ректификационную колонну 6 для выделения легкой фракции, содержащей остаточные количества серо- и азотсодержащих соединений, а также стабилизации продукта.

На выходе первой стадии получают белые масла, соответствующие техническому уровню качества. Для получения белых масел пищевого/медицинского уровня качества, к которым предъявляют более жесткие требования по степени очистки, продукт первой стадии гидроочистки направляется на

вторую стадию гидрирования. В этом случае стабилизированный гидрогенизат первой стадии, пройдя теплообменник 7 и печь 8, поступает, в реактор 9 для прохождения второй стадии гидрирования при температуре 150–300 ^{0}С, давлении 15–20 МПа. Проведение стадии гидрирования при невысоких температурах позволяет поддерживать температуру насыщения ароматических углеводородов в кинетической области контроля, особенно полициклических ароматических углеводородов [9]. При более высоких температурах реакция может перейти в область термодинамического контроля и вызвать обратимое образование полициклических ароматических углеводородов из нафтеновых. Гидрогенизат второй стадии гидрирования направляется на сепарацию, откуда белое масло медицинского/пищевого уровня качества направляется в товарный парк.

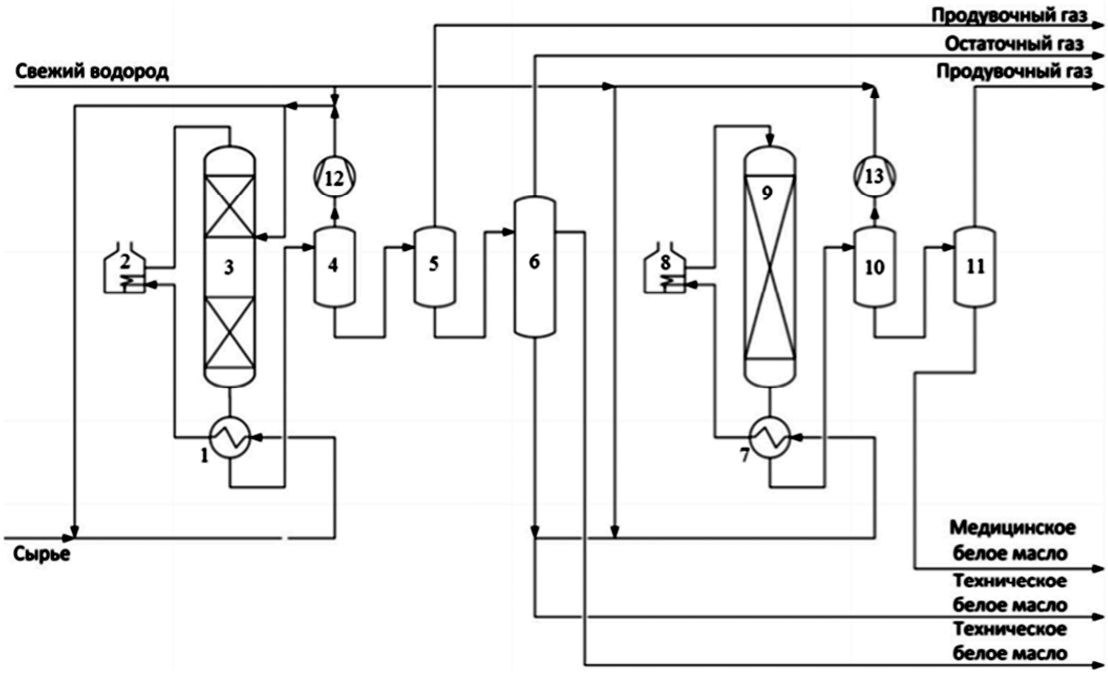


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема производства белых масел компании BASF

Гидрокаталитические стадии процесса получения белых масел технологии компании BASF проводят раздельно во избежание контактирования отходящих газов стадии гидроочистки, содержащих значительные количества сероводорода, способного воздействовать на активность катализатора второй стадии на основе благородного металла [10].

Проведение гидроизомеризации высокопарафинистого сырья, такого как нефтяные гачи и парафины, синтетические парафины процесса Фишера-Тропша или их смеси, нашло широкое применение не только для производства высокоиндексных базовых масел, но и получения высокоочищенных изопарафиновых белых масел.

Компания Chevron [11,12] разработала способ получения технических и пищевых/медицинских белых масел из высокопарафинистого сырья (с содержанием нормальных парафинов более 70 % мас.) с использованием высокоактивного и селективного катализатора на стадии изодеперафинизации (Isodewaxing) на основе молекулярных сит (ZSM48, MTT, TON, EUO, MFS, FER, SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57) и гидрирующего агента металлы VIII группы (платина и/или палладий) в количестве 0,1-2 % мас.. Также предлагается к использованию палладий, молибден [13] на основе оксидного носителя (оксид кремния, оксид алюминия).

Процесс изодеперафинизации проводится в диапазоне температур 300–350 ^{0}С, давлении водорода до 3,5 МПа, соотношении водород : сырье 200–2000 м^3/м^3 с получением на выходе белых масел технического уровня качества.

Проведение процесса гидроизомеризации при более низких давлениях обеспечивает повышенную селективность процесса, которая приводит к большей изомеризации и меньшему крекингу сырья, что позволяет получать продукт с высоким выходом.

Для получения белых масел медицинского уровня качества продукт стадии изодепарафинизации подвергают гидродоочистке (Isofinishing) в присутствии катализатора на основе платины или палладия при температуре 200–250 ^{0}С, давлении водорода до 3,5 МПа. Белые масла, получаемые по данной технологии, характеризуются цветом по Сейболту (ГОСТ Р 51933-2002) более +20, температурой застывания менее 0 ^{0}С (–20 ^{0}С), содержанием более 95 % насыщенных углеводородов, менее 0,05 % масс. ароматических углеводородов.

Данная технология получения белых масел из высокопарафинистого сырья способствует устранению недостатков технологий [14–16], в которых белые масла получают либо с использованием технологий, требующих проведения предварительно гидрокрекинга, что снижает их выход [14–16], либо с использованием низкоактивных и низкоселективных катализаторов, либо не подходят при использовании сырья с содержанием парафиновых углеводородов более 45 % мас. и очень низким содержанием серы и азота [17–19].

Использование продуктов гидрокрекинга, в том числе его непревращенного остатка, с целью получения высокоочищенных белых масел является наиболее целесообразным, так как применение предварительно гидрооблагороженного сырья, в котором содержание нежелательных гетероатомных и ароматических соединений уже снижено, позволяет упростить технологию, снизить нагрузку на катализаторы.

На заводе SK Corporation в Южной Корее при производстве базовых масел II и III групп из остатка топливного гидрокрекинга получают белые масла, преимуществом которых является отсутствие нормальных парафиновых углеводородов благодаря проведению процесса гидроизомеризации. Белые масла в данном случае являются дополнительным ценным и высококачественным продуктом от производства базовых масел [20, 21].

Согласно технологии, приведенной в [22], технические белые масла предложено получать из остаточной фракции гидрокрекинга путем проведения стадии каталитической депарафинизации в присутствии цеолитсодержащего катализатора (HZSM-5, ZSM-5), выделения целевой фракции из полученного катализата, а также проведением стадии гидродоочистки в присутствии никелевого катализатора, содержащего оксид никеля количестве 20–40 % мас.. Процессы гидроизомеризации и гидродоочистки согласно данной технологии проводятся при следующих параметрах: диапазон температуры процесса 200–310 ^{0}C, давление H_2 = 10,0–20,0 МПа и 12,0–15,0 МПа соответственно, соотношение водород : сырье на обеих стадиях составляет 500–1000 : 1 нл/л.

Использование никелевого катализатора для получения высоковязких (36–74 мм^2/с при 40 ^{0}C) белых масел технического уровня качества в одну стадию гидрогенизации из базовых масел гидрокрекинга предложено китайской компанией PetroChina [23]. Преимуществами данного катализатора, содержащего NiO в количестве 10–40 % мас., MoO_3 – в количестве 15–20 % мас. и TiO_2 – в количестве 3–8 % мас., являются – большая площадь поверхности, централизованное распределение пор, устойчивость к серо- и азотсодержащим соединениям. Параметры процесса гидрирования с использование никелевого катализатора: температура 200–300 ^{0}C, давление H_2 = 4,0–8,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5–1,5 ч $^{-1}$.

Выбор той или иной технологии производства белых масел определяется, прежде всего, качеством сырья, требованиями к продукту, а также технологическими возможностями нефтеперерабатывающего завода.

Одними из важных факторов, влияющих на получение белых масел с применением гидрокаталитических процессов, являются высокоэффективные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов на основе благородных металлов, преимущественно платины, а также давление водорода.

Литература:

1. Капустин В.М. Основные проблемы в развитии промышленных гидрокаталитических процессов нефтепереработки России // Труды научно-технологического симпозиума «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». Сборник тезисов докладов (20–23 мая 2014 г., Пушкин, Санкт-Петербург). – Новосибирск, 2014. – С. 23.
2. Пиголева И.В. Получение белых масел из нефтяного сырья с использованием гидрокаталитических процессов / И.В. Пиголева, Т.Н. Шабалина, М.В. Китова и др. // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 2. – С. 19–24.
3. Потанина В.А. Качество и технология производства белых масел: темат. обзор / В.А. Потанина, Е.Н. Марчева, Ш.К. Богданов // Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 44 с.
4. Биск В. Производство белого масла / В. Биск, А. Клюр // IV Международный нефтяной конгресс, том IV Технология переработки нефти и сланцев. – М., 1956.
5. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М. : Техника, 2001. – 384 с.
6. Пиголева И.В. Получение белых масел с использованием гидрокаталитических процессов / И.В. Пиголева, Т.Н. Шабалина, С.В. Заглядова и др. // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука. Технология. Производство – 2017». – Издательство УГНТУ, 2017. – С. 72–73.
7. Himmel W. White Oils and Fully Refined Paraffins / W. Himmel, T. Anstock, R. Spahl et al. Erdol und Kohle. – 1986. – P. 408–414.
8. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. Том 3. – М. : Рипол Классик, 2013. – Т. 1. – 560 с.
9. Polanek P.J. Specialties by Catalytic Hydrogenation: White Oils and Fully Refined Paraffins / P.J. Polanek, D.J. Artrip, G. Kons // Paper FL-96-112 of National Fuels and Lubricants meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 7–8. – 1996.

10. Pat. 20150218464 US. Saturation process for making lubricant base oils / G.P. Schleicher, T.M. Hoo, E.D. Joseck; заявитель ExxonMobil Research and Engineering Company. – № 201514681331; заявл. 08.04.15; опубл. 06.08.15.

11. Pat. 2006/0016724 US. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc – № 20040897906; заявл. 22.07.04; опубл. 26.01.06. 115.

12. Pat. 7214307 US. White oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc – № 20040897501; заявл. 22.07.04; опубл. 08.05.07

13. Pat. 101768466 CN. Method for producing white oil / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; заявитель Chevron USA Inc – № 2010102520; заявл. 08.07.05; опубл. 31.07.13

14. Pat. 2004/000975 WO. Process to prepare medicinal and technical white oils / G. Germaine; заявитель Shell Int Research. – № 2003EP04853; заявл. 07.05.03; опубл. 31.12.03. 119.

15. Pat. 1382639 EP. Use of white oil as plasticizer in a polystyrene composition and process to prepare said oil / V.K. Null; заявитель Shell Int Research – № 20030077282; заявл. 16.07.03; опубл. 21.01.04. 120.

16. Pat. 1366137 EP. Process to prepare a lubricating base oil / G. Germaine; заявитель Shell Int Research. – № 20020722183; заявл. 05.03.02; опубл. 03.12.03.

17. Pat. 7282134 US. Process for manufacturing lubricating base oil with high monocycloparaffins and low multicycloparaffins / S.M. Abernathy, D.C. Kramer, J.M. Rosenbaum et al.; заявитель Chevron USA Inc. – № 20030744870; заявл. 23.12.03; опубл. 16.10.07. 126.

18. Pat. 20050139513 US. Hydroisomerization processes using pre-sulfided catalysts / S.J. Miller; заявитель Chevron USA Inc. – № 20030747152; заявл. 30.12.03; опубл. 30.06.05. 127.

19. Pat. 6602402 US. Flexible process for producing base stock and distillates by conversionhydroisomerisation using a catalyst with low dispersion followed by catalytic dewaxing / E. Benazzi, N. Marchal-George, T. Cseri et al.; заявитель Institut Francais Du Petrole. – № 20000562286; заявл. 01.05.00; опубл. 05.08.03.

20. Sung H.Y. VHVI Base Oils and White Oils from Fuels Hydrocracker Bottoms / H.Y. Sung, S.H. Kwon, J.P. Andre // Asia Fuels and Lubricants Conference, Singapore, January 25–28 – 2000.

21. Moon W.-S. Application of High Quality (Group II, III) Base Oils to Specialty Lubricants / W.-S. Moon., Y.-R. Cho, J.-S. Chun // 6th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, Singapore, January 28. – 2000.

22. Pat. 1763155 CN. Method for producing industrial grade white oil / J.Z. Luo; заявитель Changchun Hichem Catalyst Ltd. – № 20051116614; заявл. 26.10.05; опубл. 26.04.06.

23. Pat. 101343558 CN. Process for preparing high-viscosity technical white oil / Z. Shiying, Z. Youfu, L. Chenglin et al.; заявитель Petrochina Company Ltd. – № 20071118583; заявл. 10.07.07; опубл. 14.01.09.

References:

1. Kapustin V.M. The main problems in the development of industrial hydrocatalytic oil refining processes in Russia // Proceedings of the scientific and technological symposium «Oil refining: catalysts and hydroprocesses.» Collection of abstracts (May 20–23, 2014, Pushkin, St. Petersburg). – Novosibirsk, 2014. – 23 p.

2. Pigoleva I.V. Obtaining white oils from petroleum feedstock using hydrocatalytic processes / I.V. Pigoleva, T.N. Shabalina, M.V. Kitova et al. // Oil and Gas Technologies, 2018. – № 2. – 19–24 p.

3. Potanina V.A. Quality and technology for the production of white oils: topics. review / V.A. Potanina, E.N. Marcheva, Sh.K. Bogdanov // USSR Ministry of Oil Refining and Petrochemical Industry, Central Research Institute of Information and Technical and Economic Studies of the Oil Refining and Petrochemical Industry. – M. : TSNIITneftekhim, 1981. – 44 p.

4. Bisk V. White oil production / V. Bisk, A. Klyur // IV International Petroleum Congress, volume IV Oil and shale processing technology. – M., 1956.

5. Kaminsky E.F. Deep oil refining: technological and environmental aspects / E.F. Kaminsky, V.A. Khavkin. – M. : Technique, 2001. – 384 p.

6. Pigoleva I.V. Obtaining white oils using hydrocatalytic processes / I.V. Pigoleva, T.N. Shabalina, S.V. Zaglyadova et al. // Materials of the International scientific and technical conference “Science. Technology. Production 2017”. – Publishing house of USTU, 2017. – P. 72–73.

7. Himmel W. White Oils and Fully Refined Paraffins / W. Himmel, T. Anstock, R. Spahl et al. Erdol und Kohle. – 1986. – P. 408–414.

8. Knunyants I.L. Brief chemical encyclopedia. Volume 3. – M. : Ripol Classic. – 2013. – V. 1. – 560 p.

9. Polanek P.J. Specialties by Catalytic Hydrogenation: White Oils and Fully Refined Paraffins / P.J. Polanek, D.J. Artrip, G. Kons // Paper FL-96-112 of National Fuels and Lubricants meeting, National Petroleum Refiners Association, Houston, Texas, November 7–8. – 1996.

10. Pat. 20150218464 US. Saturation process for making lubricant base oils / G.P. Schleicher, T.M. Hoo, E.D. Joseck; the applicant ExxonMobil Research and Engineering Company. – № 201514681331; stated 08.04.15; published 06.08.15.

11. Pat. 2006/0016724 US. Process to make white oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the applicant Chevron USA Inc – № 20040897906; stated 22.07.04; published 26.01.06. 115.

12. Pat. 7214307 US. White oil from waxy feed using highly selective and active wax hydroisomerization catalyst / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the applicant Chevron USA Inc – № 20040897501; stated 22.07.04; published 08.05.07

13. Pat. 101768466 CN. Method for producing white oil / S.J. Miller, S.M. Abernathy, J.M. Rosenbaum; the applicant Chevron USA Inc – № 2010102520; stated 08.07.05; published 31.07.13

14. Pat. 2004/000975 WO. Process to prepare medicinal and technical white oils / G. Germaine; the applicant Shell Int Research. – № 2003EP04853; stated 07.05.03; published 31.12.03.119.

15. Pat. 1382639 EP. Use of white oil as plasticizer in a polystyrene composition and process to prepare said oil / V.K. Null; the applicant Shell Int Research – № 20030077282; stated 16.07.03; published 21.01.04. 120.

16. Pat. 1366137 EP. Process to prepare a lubricating base oil / G. Germaine; the applicant Shell Int Research. – № 20020722183; stated 05.03.02; published 03.12.03.

17. Pat. 7282134 US. Process for manufacturing lubricating base oil with high monocycloparaffins and low multicycloparaffins / S.M. Abernathy, D.C. Kramer, J.M. Rosenbaum et al.; the applicant Chevron USA Inc. – № 20030744870; stated 23.12.03; published 16.10.07. 126.

18. Pat. 20050139513 US. Hydroisomerization processes using pre-sulfided catalysts / S.J. Miller; the applicant Chevron USA Inc. – № 20030747152; stated 30.12.03; published 30.06.05. 127.

19. Pat. 6602402 US. Flexible process for producing base stock and distillates by conversionhydroisomerisation using a catalyst with low dispersion followed by catalytic dewaxing / E. Benazzi, N. Marchal-George, T. Cseri et al.; the applicant Institut Francais Du Petrole. – № 20000562286; stated 01.05.00; published 05.08.03.

20. Sung H.Y. VHVI Base Oils and White Oils from Fuels Hydrocracker Bottoms / H.Y. Sung, S.H. Kwon, J.P. Andre // Asia Fuels and Lubricants Conference, Singapore, January 25–28 – 2000.

21. Moon, W.-S. Application of High Quality (Group II, III) Base Oils to Specialty Lubricants / W.-S. Moon., Y.-R. Cho, J.-S. Chun // 6th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, Singapore, January 28. – 2000.

22. Pat. 1763155 CN. Method for producing industrial grade white oil / J.Z. Luo; the applicant Changchun Hichem Catalyst Ltd. – № 20051116614; stated 26.10.05; published 26.04.06.

23. Pat. 101343558 CN. Process for preparing high-viscosity technical white oil / Z. Shiying, Z. Youfu, L. Chenglin et al.; the applicant Petrochina Company Ltd. – № 20071118583; stated 10.07.07; published 14.01.09.

УДК 502.521

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНОВ

●●●●●

DETERMINATION OF OIL CONTENT IN SOIL BASED ON SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE VISIBLE AND NEAR INFRARED RANGES

Шерстобитов Данил Николаевич
студент-бакалавр,
Самарский государственный технический университет
sherstobitovdn@gmail.com

Ермаков Василий Васильевич
кандидат технических наук, доцент
Самарский государственный технический университет

Аннотация. Предложена технология для определения содержания нефти и нефтепродуктов в почве. В основе работы лежит эксперимент, проведенный в лабораторных условиях с предварительной подготовкой загрязненных образцов почвы для создания калибровочной модели. Приводятся схема лабораторной установки и используемых приборов. Представлены наиболее подходящие участки видимого и ближнего инфракрасного диапазона для определения содержания нефти и нефтепродуктов в почве. В дальнейшем представленная технология может использоваться в полевых исследованиях почвы.

Ключевые слова: спектральные данные, анализ многомерных данных, дистанционное зондирование, нефть, нефтяное загрязнение, загрязненная почва.

Sherstobitov Danil Nikolaevich
Bachelor Student,
Samara State Technical University
sherstobitovdn@gmail.com

Yermakov Vasily Vasilyevich
PhD, Associate Professor
Samara State Technical University

Annotation. The technology for determination of oil and oil products content in soil is proposed. The work is based on the experiment carried out in laboratory conditions with preliminary preparation of contaminated soil samples for creating calibration model. The scheme of laboratory unit and used devices is given. The most suitable areas of visible and near infrared range for determination of oil and oil products content in soil are presented. In the future, the presented technology can be used in field studies of soil.

Keywords: spectral data, multivariate data analysis, remote sensing, oil, oil contamination, contaminated soil.

В данной работе проводилось исследование спектральных характеристик предварительно обезвоженной почвы под искусственным источником света.

Главная задача работы – разработка спектрального индекса определения содержания нефти и нефтепродуктов в почве на основе видимого и ближнего инфракрасного области спектра. Разработка данного индекса позволит проводить мониторинг нефтезагрязненной почвы при помощи данных дистанционного зондирования Земли, а также при съемке на более близких расстояниях.

Вес каждого исследуемого образца загрязненной почвы составлял 30 грамм. Концентрация нефти и нефтепродуктов в каждом из образцов не превышает 21 % для более точного определения спектральных характеристик исследуемых образцов почвы. При более высокой концентрации информация, извлекаемая при спектральной съемке, является недостоверной за счет преобладания отражения нефти и нефтепродуктов.

Значения добавляемой нефти (нефтепродуктов) и воды для проведения калибровки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав образцов почвы

№ Образца	Вода		Нефть		Почва
	%	г	%	г	г
1	2	3	4	5	6
1	2	0,6	20	6	23,4
2	3	0,9	3	0,9	28,2
3	4	1,2	18	5,4	23,4
4	5	1,5	5	1,5	27
5	6	1,8	16	4,8	23,4
6	7	2,1	7	2,1	25,8
7	8	2,4	14	4,2	23,4
8	9	2,7	9	2,7	24,6

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
9	10	3	12	3,6	23,4
10	11	3,3	11	3,3	23,4
11	12	3,6	10	3	23,4
12	13	3,9	13	3,9	22,2
13	14	4,2	8	2,4	23,4
14	15	4,5	15	4,5	21
15	16	4,8	6	1,8	23,4
16	17	5,1	17	5,1	19,8
17	18	5,4	4	1,2	23,4
18	19	5,7	19	5,7	18,6
19	20	6	2	0,6	23,4
20	21	6,3	21	6,3	17,4

Эксперимент проводился под источником искусственного освещения – лампой накаливания (мощность – 95 ватт, световой поток – 1250 люмен) на расстоянии 15 см от поверхности исследуемой почвы.

Определение спектральных характеристик почвы проводилось при помощи 2 спектрометров – Ocean Optics (STS-NIR) и (STS-UV). Удаленность спектрометра от исследуемого объекта составляло 5 см.

Микроспектрометры Ocean Optics STS, в основе которого лежит ПЗС-детектор с 1024 элементами, имеет габаритные размеры 40 х 42 х 24 мм, площадь менее 50 мм^2 и весит всего 68 грамм. Для проецирования спектра на детектор спектрометр оснащен высококачественными коллимирующими и фокусирующими зеркалами, а также дифракционной решеткой с плотностью 600 штрихов/мм.

Характеристики применяемых спектрометров представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики спектрометров

Физические характеристики		
Модель спектрометра	STS-UV-L-50-400-SMA	STS-NIR-L-50-400-SMA
Габаритные размеры	40 мм х 42 мм х 24 мм	
Вес	68 г	
Детектор		
Тип, модель	линейный ПЗС, ELIS-1024	
Количество пикселов	1024	
Размер пиксела	7.8 х 125 мкм	
Диапазон длин волн	190–1100 нм (без покрытия)	
Емкость пиксела	800 000 электронов	
Оптический модуль		
Оптическая схема	асимметричная скрещенная Черни-Тернера	
Фокусное расстояние	28 мм (входное и выходное)	
Входная щель	100 мкм	50 мкм
Фильтр высших порядков дифракции	Да	Нет
Спектроскопические характеристики		
Спектральный диапазон	190–650 нм	650–1100 нм
Оптическое разрешение	6.0 нм FWHM	3 нм FWHM
Отношение сигнал/шум	1500 : 1 (при полном сигнале)	
Время интегрирования	10 мкс – 10 с	

Съемка спектральных характеристик проводилась при помощи программного обеспечения OceanView со следующими параметрами:

Параметры съемки спектральных характеристик с помощью спектрометров представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры съемки спектральных характеристик

Параметр	UV	NIR
Ширина полосы	5	
Время интегрирования	5 с	1 с
Количество сканирований (в среднем)	5	5

На каждый из 20 образцов загрязнённой почвы были отсняты по 10 спектров в ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазоне для последующего анализа и калибровки.

После определения спектральных характеристик были сделаны снимки образцов на USB-камеру с предварительно установленной на нее насадкой (дифракционной решеткой). Освещение и источник света аналогичны съёмке при помощи спектрометра, расстояние до образцов – 5 см. Схема лабораторной установки для съемки спектральных характеристик при помощи насадки (дифракционной решетки) представлена на рисунке 1.

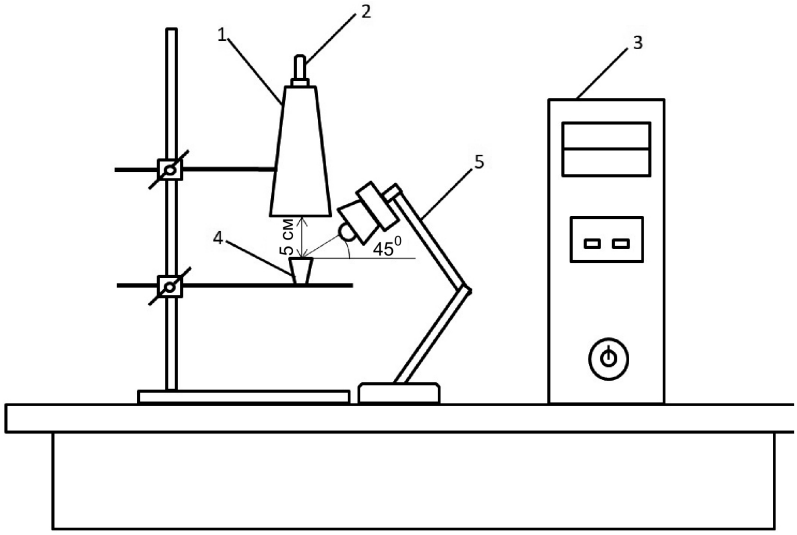


Рисунок 1 – Схема расположения оборудования для проведения съемки с помощью насадки (дифракционной решеткой): 1 – насадка (дифракционная решетка); 2 – USB-камера; 3 – компьютер; 4 – исследуемый образец почвы; 5 – источник света

Для определения характерных признаков загрязненной почвы использовались методы многомерной классификации и калибровки. Наиболее приемлемым способом определения таких неявных зависимостей являются хемометрические методы. Моделирование было выполнено с применением Метода главных компонент (МГК), при помощи которого в многомерном пространстве были выделены области, характерные для данного типа загрязнения. Выделенные паттерны были дифференцированно проанализированы для выделения подгрупп и поиска дополнительной информации.

Для каждого отдельного выделенного кластера проводилась калибровка методам Регрессии на главные компоненты (РГК) и Проекции на латентные структуры (ПЛС). В результате обработки качественных данных были найдены калибровочные зависимости внутри массивов данных, что в свою очередь позволило выделить наиболее ценные характеристики для создания спектрального индекса (рис. 3).

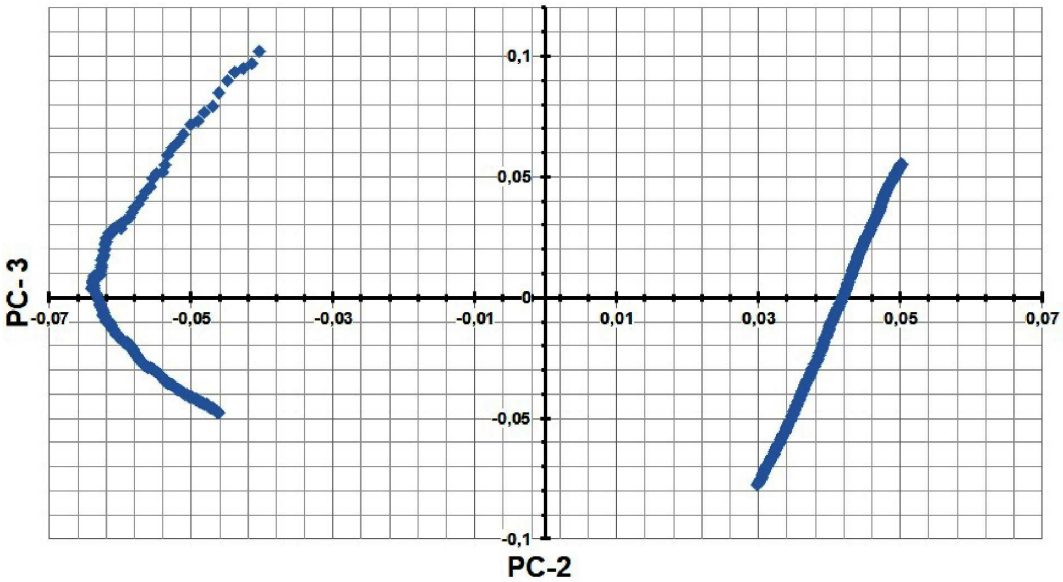


Рисунок 3 – График нагрузок, построенный на основе РГК

Вывод

В результате калибровки многомерных данных были выделены наиболее ценные диапазоны в видимой и ближней инфракрасной области для определения содержания нефти и нефтепродуктов с длинами волн (633–749 нанометров) и (1030–1114 нанометров) соответственно. Данная информация поможет для определения содержания нефтепродуктов при помощи камеры и установленной на нее дифракционной решетки. Снимки с данной камеры предполагается анализировать при помощи специального программного обеспечения, которое будет определять интенсивность излучения на основе яркости пикселей.

УДК 66.067.17-986

ПЕРЕРАБОТКА ПОДТОВАРНЫХ ВОД С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

●●●●●

PROCESSING OF EXTRACTED WATERS WITH PRODUCTION OF COMMERCIAL PRODUCTS

Шестерикова Раиса Егоровна
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры технологии переработки нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
shesterikova_26@mail.ru

Дында Виталий Александрович
аспирант кафедры технологии переработки нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
dynda.vitalik@yandex.ru

Еремина Марина Сергеевна
магистрант кафедры технологии переработки нефти и промышленной экологии,
Институт нефти и газа,
Северо-Кавказский федеральный университет
marinaeremina7@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается актуальная проблема утилизации подтоварных вод в нефтегазодобывающей отрасли. Авторами предложен способ очистки попутных вод обратноосматическим методом с получением компонентов товарных продуктов. Приведены результаты экспериментальных исследований концентрирования компонентов подтоварной воды.

Ключевые слова: утилизация подтоварных вод, жидкости для глушения скважин, обратный осмос.

Shesterikova Raisa Egorovna
Doctor of Engineering, Associate Professor,
Professor of department of technology of oil refining and industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
shesterikova_26@mail.ru

Dynda Vitaliy Aleksandrovich
Postgraduate Student of department of technology of oil refining and industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
dynda.vitalik@yandex.ru

Eremina Marina Sergeevna
Undergraduate of department of technology of oil refining and industrial ecology,
Institute of oil and gas,
North Caucasian federal university
marinaeremina7@yandex.ru

Annotation. The article deals with the actual problem of extracted water utilization in the oil and gas industry. The authors propose a method for cleaning associated waters by reverse osmosis to obtain components of commercial products. The article presents the results of experimental studies of concentration of components in extracted waters.

Keywords: extracted water utilization, liquids for well killing, reverse-osmosis.

На данном этапе развития науки широко распространенной технологией утилизации попутных вод в нефтегазодобывающей отрасли является обратная закачка в поглощающие пласты.

Такая технология утилизации подтоварной воды не может считаться эффективной, поскольку попутные воды нефтяных и газовых месторождений представляют собой гидроминеральное сырье [1]. В состав попутно добываемых вод входят ценные минеральные компоненты: йод, бром, литий, бор. Объемы добываемых подтоварных вод позволяют рассматривать их в качестве сырьевой базы для переработки с получением различных товарных продуктов.

На возможность использования подтоварных вод для переработки большое значение оказывает их компонентный состав. В таблице 1 приводятся составы подтоварных вод некоторых месторождений.

Таблица 1 – Составы подтоварных вод газоконденсатных месторождений

Компонентный состав воды, мг/л	Месторождение		
	Гривенское	Прибрежное	Бейсугское
$K^+ + Na^+$	12145	3815	5783
Ca^{2+}	2455	26	84
Mg^{2+}	882	17	44
Cl^-	25708	4092	8650
SO_4^{2-}	36	22	11
HCO_3	342	3215	915
J^-	43	32	37,8
Br^-	111	53	78,4
Сумма ионов	41875	11272	15593,2

Данные таблицы 1 показывают, что подтоварные воды указанных месторождений содержат промышленные концентрации йода и брома, высокие концентрации хлоридов. Минимальная концентрация йода в воде, которая используется для промышленного извлечения, составляет 0,017 кг/м^3, брома – 0,17 кг/м^3 [2]. Подтоварные воды такого состава могут служить сырьем для получения товарных продуктов на их основе: технологических жидкостей, буровых растворов, йода, брома и их соединений [3].

Высокие концентрации хлоридов позволяют рассмотреть вопрос об использовании подтоварной воды после концентрирования для приготовления жидкостей с плотностью до 1,3 г/см^3 для глушения скважин и регенерации катионитовых фильтров в системах подготовки питательной воды котельных установок вместо поваренной соли [4].

Очевидно, что практически реализуемым в близкой перспективе решением по утилизации подтоварной воды является ее использование в качестве сырьевой базы для приготовления, например, жидкости глушения. Для этого необходимо обеспечить концентрирование попутных вод с целью достижения необходимой плотности.

Анализ потенциально возможных к использованию технологий для повышения плотности пластовой воды показал, что наиболее эффективным является мембранный метод, в частности, метод обратного осмоса. Процесс концентрирования происходит без фазовых превращений, чем обеспечивается низкая энергоемкость и высокая экономическая эффективность. Обратный осмос – это непрерывный процесс молекулярного разделения растворов путем их фильтрации под давлением через полупроницаемые мембраны, задерживающие полностью или частично молекулы или ионы растворенного вещества.

Эффективность процесса обратного осмоса определяется свойствами мембран, давлением перед ними, их стоимостью и механической прочностью. Максимальная плотность получаемых концентрированных растворов зависит от свойств исходного раствора и технологических характеристик мембран. Главными преимуществами обратного осмоса являются экономичность и экологическая чистота.

Обратноосмотические мембраны чувствительны к загрязнителям – солям жесткости, нефтепродуктам, взвесям. В этой связи требуется подготовка воды перед ее подачей на установку концентрирования, что позволяет продлить срок службы мембран и снизить затраты. Предельное давление современных мембран составляет от 65 до 70 МПа, этот параметр связан с минерализацией воды. Увеличение солесодержания сопровождается увеличением давления, которое необходимо для «продавливания» раствора через мембрану.

Принципиальная схема концентрирования подтоварной воды методом обратного осмоса приводится на рисунке 1.

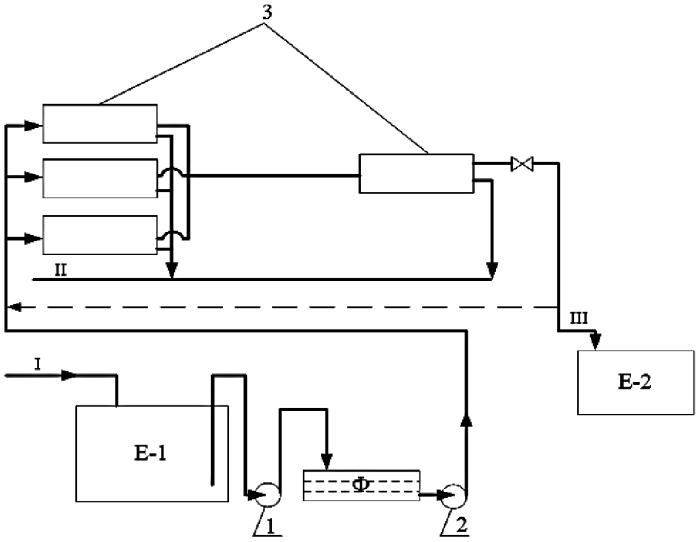


Рисунок 1 – Схема концентрирования подтоварной воды: 1 – насос низкого давления; 2 – насос высокого давления; 3 – мембранный блок; I – подтоварная вода; II – фильтрат; III – концентрат

Процесс осуществляется следующим способом. Подтоварная вода I, очищенная от механических примесей и нефтепродуктов, из емкости Е-1 забирается насосом низкого давления 1 и подается на фильтры тонкой очистки Ф.

Подготовленная вода с фильтров Ф забирается насосом высокого давления 2 и подается на мембранный блок 3. В результате обработки подтоварной воды на установке обратного осмоса получают два продукта: концентрат III и фильтрат (опресненную воду) II.

Фильтрат II выводится с установки и может использоваться для технических нужд или утилизируется путем сброса в открытые водоемы, а концентрат III возвращается на вход мембранного блока, смешивается с потоком исходной (подтоварной) воды и поступает на мембранный блок, при этом концентрации минеральных компонентов в воде повышаются. Далее цикл повторяется до получения концентрата заданной плотности.

Экспериментальные исследования утилизации подтоварной воды проводились на опытной установке ОУ-0.1М, производительность которой 100 л/ч. Для исследований использовалась подтоварная вода Прибрежной группы месторождений. Порядок проведения исследований: 1 этап – подготовка подтоварной воды; 2 этап – концентрирование подтоварной воды.

Подготовка подтоварной воды заключалась в очистке воды от механических, органических, коллоидных и мелкодисперсных взвешенных примесей методом коагуляции. В качестве коагулянта использовался раствор хлорида железа, а в качестве флокулянта – раствор КОН [5]. Обработка промышленных вод растворами хлорного железа широко используется для их очистки от различных примесей. Очистка основана на адсорбции примесей на поверхности частиц гидроксида железа, который образуется при pH > 2.

На рисунке 2 приводится принципиальная схема очистки воды коагуляцией.

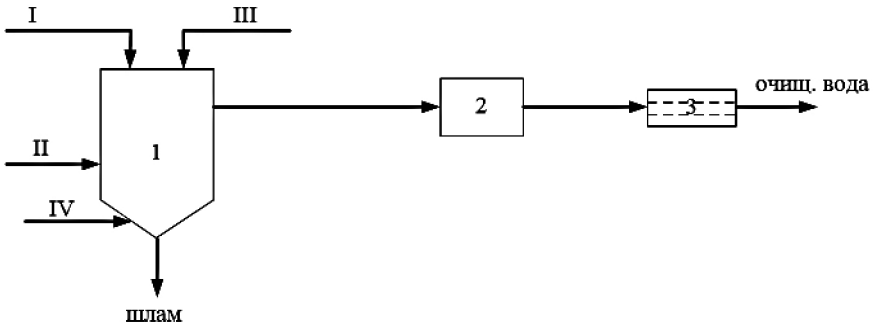


Рисунок 2 – Принципиальная схема очистки воды коагуляцией:I – подтоварная вода; II – коагулянт; III – флокулянт; IV – регулятор pH; 1 – осветлитель; 2 – емкость очищенной воды; 3 – фильтр

Для разложения карбонатов и бикарбонатов, присутствующих в воде, с целью исключения образования малорастворимого в воде карбоната железа (pH начала осаждения карбоната 6,2), исследуемые пробы воды вначале подкислялись соляной кислотой до pH = 1,5. После удаления из воды карбонатов и бикарбонатов к пробам воды добавлялся раствор флокулянта для создания pH = 6,5. Перемешивание реагентов осуществлялось барботированием воздуха. В результате образуется хлопьевидный осадок, обладающий большой поверхностью, на которой адсорбируются примеси, присутствующие в воде. Осадок с примесями в виде шлама выводятся из осветлителя. Шлам направляется на регенерацию коагулянта, а очищенная вода собирается в емкости 2 и подается на установку обратного осмоса (УОО), на которой происходит процесс концентрирования компонентов воды.

Результаты экспериментальных исследований концентрирования компонентов подтоварной воды приводятся в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты концентрирования подтоварной воды Прибрежного месторождения

Время, мин	Давление до мембран, кгс/см^2	Исходная			Фильтрат			Концентрат		
		Cl^-, г/л	I^-, мг/л	pH	Cl^-,г/л	I^-, мг/л	pH	Cl^-, г/л	I^-, мг/л	pH
10	10,5	5,495	28,55		0,0709	1,057		5,318	30,67	
20	10,6	5,674			0,071			6,027		
30	11,1	6,558	32,9		0,0709	2,115		6,558	33,84	
40	11,8	6,915			0,0709			6,737		
50	12,3	7,269	38,07	9,2	0,08	2,115	8,8	7,447	42,3	9,3
60	13	7,979	42,3		0,08	2,115		8,51	51,82	
70	14	8,510			0,081			8,865		
80	15,5	9,929	53,22		0,081	4,23		9,752	57,11	
90	17,3	10,990	54,99		0,0709	4,23		10,99	57,11	
Примечание – Расход фильтрата 30 л/ч.										

После того, как концентрация хлорид-иона в фильтрате снизилась до 0,0709 г/л работа установки ОУ – 0,1 была прекращена.

Из данных таблицы 2 следует, что фильтрат представляет собой опресненную воду по качественному показателю на хлор-ион лучше, чем питьевая вода по ГОСТ 2874-73 (C_{Cl^-} = 350 мг/л).

В результате опреснения воды в концентрате повысилось содержание йодид-иона.

Проведенные исследования на установке обратного осмоса позволили установить, что селективность мембран по хлор-иону составляет 99,4 %, по йодид-иону 92,4 %, а количества опресненной воды и концентрата составили 45 % и 55 % соответственно.

Таким образом, обработка подтоварной воды с использованием технологии обратного осмоса позволяет получить очищенную воду, в которой содержание хлор-иона не превышает 70 мг/л и высокоминерализованную воду (концентрат), в которой общее солесодержание увеличивается в 3 раза, что позволяет обеспечить необходимую плотность и использовать концентрат в качестве технологической жидкости при проведении капитальных ремонтов на скважинах.

Литература:

1. Перспективы добычи йода и брома из гидроминерального сырья в Ставропольском крае / В.И. Резуненко [и др.] // Газовая промышленность. – 2003. – № 5.
2. Ксензенко В.И. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М. : Химия, 1995. – 432 с.
3. Зыкин Н.Н. Попутные воды нефтегазоконденсатных месторождений как нетрадиционное сырье для газохимического производства // Приложение к журналу Газовая промышленность. – С. 38–42.
4. Субботина Н.П. Водный режим и химический контроль на тепловых электростанциях. – М. : Энергия, 1974. – 326 с.
5. Технология подготовки подтоварной воды для подземного захоронения / Р.Е. Шестерикова [и др.] // Сб.научн. трудов СевКавНИПИгаз. – Ставрополь : СевКавНИПИгаз, 2005. – Вып. 43.

References:

1. Prospects for the extraction of iodine and bromine from hydromineral raw materials in the Stavropol territory / V. I. Rezunenko [et al.] // Gas industry. – 2003. – № 5.
2. Ksenzenko V.I., Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds. – M. : Chemistry, 1995. – 432 p.
3. Zykin N.N. Associated waters of oil and gas condensate fields as non-traditional raw materials for gas chemical production // Appendix to the journal Gas industry. – P. 38–42.
4. Subbotina N.P. Water regime and chemical control at thermal power plants. – M. : Energiya, 1974. – 326 p.
5. Technology of extracted water’s preparation for underground disposal / R.E. Shesterikova [et al.] // Collection of proceedings SevKavNIPIgaz. – Stavropol : SevKavNIPIgaz, 2005. – Vol. 43.

УДК 66.047.75

ОЦЕНКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ СУШИЛОК НА ОСНОВЕ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

●●●●●

EVALUATION OF ENERGY EFFICIENCY OF DRYERS BASED ON EXERGY ANALYSIS

Шурак Антон Анатольевич
магистрант кафедры процессов и аппаратов
химических и пищевых производств,
Волгоградский государственный технический университет
a-shurak2@mail.ru

Шагарова Анжелика Анатольевна
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры процессов и аппаратов
химических и пищевых производств,
Волгоградский государственный технический университет
shagarang@mail.ru

Shurak Anton Anatolyevich
Master Student of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production,
Volgograd State Technical University
a-shurak2@mail.ru

Shagarova Anzhelika Anatolevna
PhD, Associate Professor of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical and Food Production,
Volgograd State Technical University
shagarang@mail.ru

Аннотация. В работе приводится описание энергоэффективной сушилки с псевдоожиженным слоем и эксергетический анализ предлагаемой конструкции в сравнении с аппаратами, используемыми в промышленности.

Annotation. The work describes an energy-efficient fluidized-bed dryer and an exergy analysis of the proposed design in comparison with devices used in industry.

Ключевые слова: псевдоожиженный слой, сушка, энергоэффективность, эксергетический анализ.

Keywords: fluidized bed, drying, energy efficiency, exergy analysis.

Аппараты с псевдоожиженным слоем (ПС) находят применение в различных технологических процессах [1–3]:

– механических (перемешивание, гранулирование, транспортировка твердых сыпучих материалов и др.);

– массообменных (сушка в кипящем слое, сушка суспензий на твердых инертных телах и др.)

– химических (катализ, обжиг и др.).

Принципиальные схемы таких аппаратов, широко применяемых на производствах, представлены на рисунке 1. В указанных аппаратах первая зона предназначена для проведения процессов, а вторая – для осаждения уносимых газовым потоком частиц.

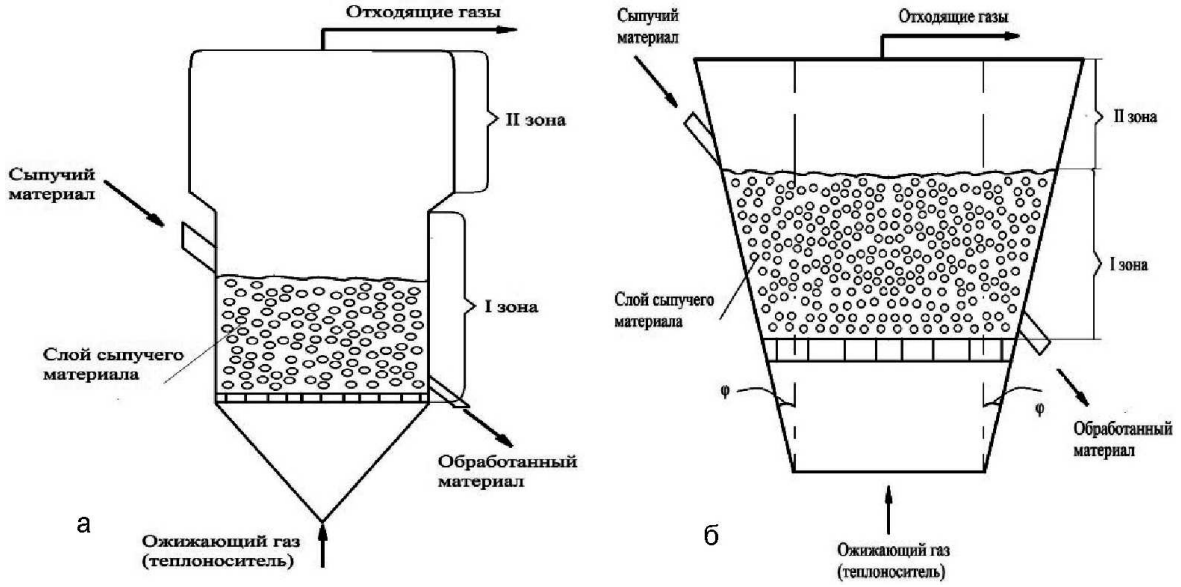


Рисунок 1 – Принципиальные схемы аппаратов с псевдоожиженным слоем:
а – цилиндрический; б – конический

Для достижения более однородного «кипения» используют разделение объема псевдоожиженного слоя на отдельные камеры с вертикальными перегородками.

Примером такого технического решения может служить сушилка Турбо-фло [3].

К недостаткам таких аппаратов можно отнести повышенный расход энергии, пылеобразование материала и пр. Поэтому разработка энергоэффективных аппаратов для проведения процесса сушки в ПС является актуальной задачей.

На основе результатов моделирования работы сушилки представленных в работе [4] разработана конструкция установки для создания псевдоожиженного /»кипящего»/ слоя дисперсных частиц, в восходящем газовом потоке [5]. С ее помощью возможно проведение химических реакций, сушки и других массообменных процессов между твердыми частицами и газовой средой. Конструкция модели предполагает обеспечение более однородного псевдоожижения за счет уменьшения размеров газовых пузырей и равномерном их распределении по объему слоя. Кроме того, обеспечивается значительное снижение уноса частиц с отработанным газом. Эти задачи достигаются размещением в объеме слоя вертикальных труб, по которым удаляется из аппарата псевдоожижающий газ, а на входе газа в вертикальные трубы размещены колпачки, препятствующие попаданию частиц в трубы.

Каждый колпачок снабжен подвижным фильтрующим элементом, представляющим собой каркас, установленный соосно трубе, имеющий возможность совершать возвратно-поступательные движения и выполненный из витой цилиндрической пружины, на которой закреплен фильтровальный материал, при этом на нижнем конце фильтрующего элемента закреплен диск с центральным отверстием.

Схема установки представлена на рисунке 2.

Установка работает следующим образом. Газовый сушильный агент поступает в конусно-цилиндрическую дутьевую камеру 2, далее через газораспределительную решетку 1 попадает в цилиндрическую рабочую камеру 3.

Дисперсный материал, подлежащий обработке, подается питателем 10 в цилиндрическую рабочую камеру 3, где происходит массоперенос влаги от поверхности высушиваемых частиц к газовому сушильному агенту.

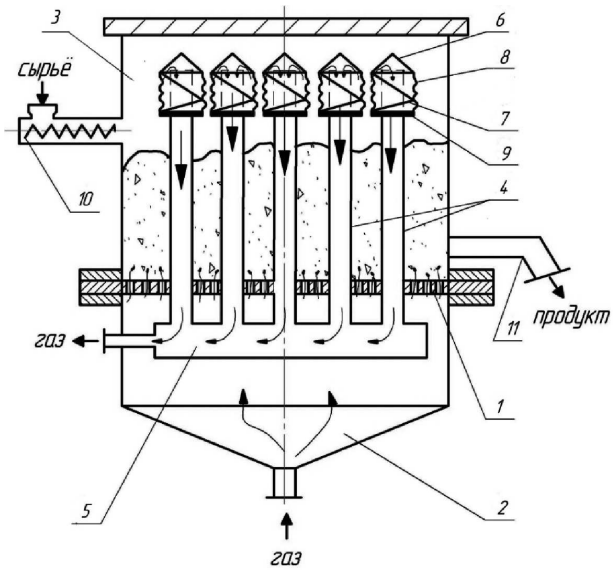


Рисунок 2 – Установка для обработки сыпучих тел в псевдоожиженном слое: 1 – газораспределительная решетка; 2 – дутьевая камера; 3 – рабочая камера; 4 – вертикальные трубы; 5 – коллектор; 6 – колпачки; 7 – пружина; 8 – фильтровальный материал; 9 – диск; 10 – питатель; 11 – патрубок

Запыленный газ фильтруется через поры фильтровального материала 8, а частицы тонкой фракции дисперсионной фазы накапливаются около пор фильтровального материала 8.

Фильтровальный материал 8 фильтрующего элемента совершает возвратно-поступательные движения за счет колебаний упругой витой пружины 7, вызванных действием ожижающего агента, при этом происходит самооочищение фильтровального материала 8.

Установленный с минимальным зазором относительно наружной поверхности трубы 4 диск 9 фильтрующего элемента препятствует уносу мелких частиц твердой фазы через зазор, образованный стенкой трубы 4 и фильтрующим элементом.

Отработанный газовый сушильный агент поступает внутрь труб 4 через поры фильтровального материала 8 и далее через открытые нижние концы труб 4 попадает в общий коллектор 5, из которого выводится отработанный газ. Готовый продукт выводится из рабочей камеры 3 через патрубок 11.

Такое техническое решение позволяет снизить габаритные размеры сушильной камеры, обеспечить однородность «кипения», повысить эффективность разделения дисперсной и газовой фаз за счет установки фильтрующего элемента, препятствующего уносу мелкой дисперсной фазы.

Для определения энергетической эффективности предлагаемой конструкции необходимо оценить уровень использования энергетических ресурсов в технологической схеме. Для этого применяют эксергетический метод термодинамического анализа. Эксергетический анализ является относительно новым методом термодинамической оценки совершенства технологических систем и базируется на понятии эксергия при исследовании технических процессов [6].

Эксергетический анализ выполнялся по методике, в соответствии с которой технологическая система условно отделена от окружающей среды, а внутри системы с учетом протекающих теплообменных процессов выделены следующие контрольные поверхности, представленные на рисунке 3.

Рисунок 3 – Схема технологического процесса: I – нагревание воздуха, II – сушка, III – фильтрация

Эксергия в каждой контрольной поверхности рассматриваемой технологической системы, состоящей из классических необратимых процессов, определяется как:

$$\sum E_B = \sum E_Э + \sum D, \qquad (1)$$

где $\sum E_B$ – суммарная эксергия вводимых в контрольную поверхность материальных и энергетических потоков; $\sum E_Э$ – суммарная эксергия выводимых из контрольной поверхности материальных и энергетических потоков; $\sum D = T_0 \cdot \Delta S$ – суммарные эксергетические потери (уравнение Гюи-Стодолы).

Оценку термодинамического совершенства технологической системы процесса сушки производили по эксергетическому КПД, исходя из значения эксергии готовой продукции:

$$\eta_{экс} = \frac{\sum_{i=1}^{n} e_i^э}{\sum_{i=1}^{n} e_i^з} = \frac{\sum_{i=1}^{n} e_i^з - \sum_{i=1}^{m} D_j}{\sum_{i=1}^{n} e_i^з}, \qquad (2)$$

где $\sum e_i^э$ – суммарная эксергия ПВХ, кДж/кг; $\sum e_i^з$ – суммарная затраченная удельнаяэксергия,кДж/кг; $\sum D_j$ – суммарные эксергетические потери кДж/кг.

Таблица 1 – Эксергетический баланс процесса сушки суперфосфата с использованием трубы-сушилки

Контрольная поверхность	Подвод эксергии				Отвод и потеря эксергии			
	Наименование	Обозначение	E, МДж/ч	% суммарной эксергии	Наименование	Обозначение	E, МДж/ч	% суммарной эксергии
I	Нагревание воздуха	E_1^I	1183	100	Внешние потери	E_{D1}	238	20,12
II	Сушка				Внешние потери	E_{D2}	182,8	15,45
					Внутренние потери	E_{D^I2}	511,2	43,22
III	Фильтрация				Внешние потери	E_{D3}	204,7	17,3
					Готовый продукт	$E^Э$	46,3	3,91
Итого:		–	1183	100	–	–	1183	100
Эксергетический КПД		3,91 %						

Эксергия материальных и энергетических потоков, а также внутренние и внешние эксергитические потери составили эксергетический баланс технологической системы процесса сушки суперфосфата с использованием трубы-сушилки (табл. 1) и предлагаемой конструкции энергоэффективной сушилки (табл. 2).

Таблица 2 – Эксергетический баланс процесса сушки суперфосфата с использованием энергоэффективной сушилки

Контрольная поверхность	Подвод эксергии				Отвод и потеря эксергии			
	Наименование	Обозначение	E, МДж/ч	% суммарной эксергии	Наименование	Обозначение	E, МДж/ч	% суммарной эксергии
I	Нагревание воздуха	E_1^I	1183	100	Внешние потери	E_{D1}	238	20,12
II	Сушка				Внешние потери	E_{D2}	161	13,61
					Внутренние потери	$E_{D'2}$	511,2	43,22
					Готовый продукт	$E_{II}^{Э}$	72,5	6,13
III	Фильтрация				Внешние потери	E_{D3}	182,7	15,45
					Готовый продукт	$E_{III}^{Э}$	17,6	1,47
Итого:		–	1183	100	–	–	1183	100
Эксергетический КПД		7,6 %						

При построении эксергетических диаграмм Гассмана-Шаргута (рис. 4) в качестве абсолютного эксергетического параметра выбрана эксергетическая мощность E, МДж/ч.

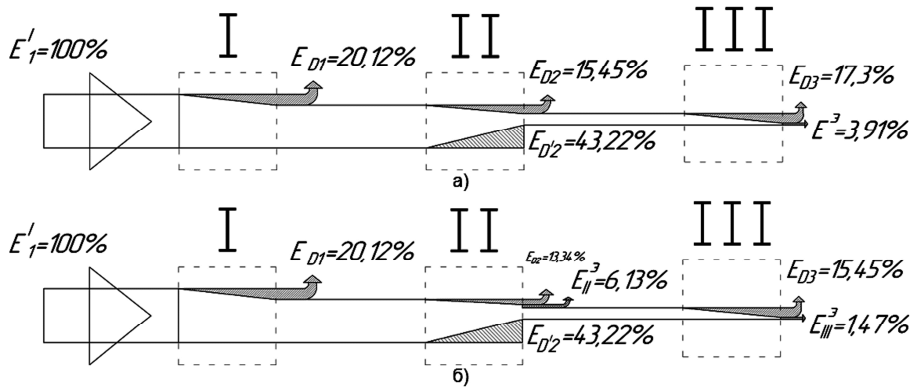


Рисунок 4 – Диаграмма Грассмана-Шаргута для трубы сушилки(а) и энергоэффективной сушилки (б), I–III номера контрольных поверхностей

Сравнительная оценка рассчитанных по формуле (2) эксергетических КПД показывает, что КПД для разработанной конструкции энергоэффективной сушилки составляет 7,6 %, что на 3,69 % выше, чем в применяемой технологии с использованием трубы-сушилки. Это говорит о повышении степени термодинамического совершенства системы и на основании этого можно сделать вывод, что совмещение процессов сушки и улавливания дает возможность снизить энерго- и ресурсозатраты на устанавливаемое в технологической линии циклоны и фильтры для санитарной очистки отработанного сушильного агента перед выбросом в атмосферу и таким образом существенно уменьшить общие энергетические затраты на сушку.

Литература:

1. Расчет аппаратов кипящего слоя: справочник / под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. – Л. : Химия, 1986. – 352 с.

2. Муштаев В.И., Тимонин А.С., Лебедев В.Я. Конструирование и расчёт аппаратов со взвешенным слоем. – М. : Химия, 1991. – 344 с.

3. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М. : Химия, 1988. – 352 с.

4. Исследование влияния геометрических характеристик аппаратов с псевдоожиженным слоем на технологические параметры процесса сушки / А.А. Шурак, А.А. Шагарова, Тхи Хонг Ньюнг Нгуен // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ–32) : сб. тр. XXXII междунар. науч. конф. В 12 т. Т. 1 / под общ. ред. А.А. Большакова ; Санкт-Петербургский гос. технологический ин-т (техн. ун-т), Санкт-Петербургский ин-т инфор-

матики и автоматизации РАН, Санкт-Петербургский политехнический ун-т Петра Великого, Саратовский гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю.А. [и др.]. – СПб., 2019. – С. 21–24.

5. П.м. 186511 Российская Федерация, МПК B01J 8/24, F26B 3/08, B01D 46/02 Установка для обработки сыпучих тел в псевдоожиженном слое / А.А. Шагарова и др.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – № 2018131799; заявл. 03.09.18; опубл. 22.01.2019, бюл. № 3.

6. Сажин Б.С., Булеков А.П. Эксергетический метод в химической технологии – М. : Химия, 1992. – 208 с.

References:

1. Calculation of fluidized bed apparatus: reference book / ed. I.P. Mukhlenova, B.S. Sazhin, V.F. Frolov. – L. : Chemistry, 1986. – 352 p.

2. Mushtaev V.I., Timonin A.C., Lebedev V.Ya. Design and calculation of devices with a weighted layer. – M. : Chemistry, 1991. – 344 p.

3. Mushtaev V.I., Ulyanov V.M. Drying of dispersed materials. – M. : Chemistry, 1988. – 352 p.

4. Investigation of the influence of the geometric characteristics of fluidized bed apparatuses on the technological parameters of the drying process / A.A. Shurak, A.A. Shagarova, Thi Hong Nyng Nguyen // Mathematical Methods in Engineering and Technology (MMTT – 32): Sat. tr XXXII Int. scientific conf. In 12 t. T. 1 / under the total. ed. A.A. Bolshakova; St. Petersburg state. Technological Institute (techn. University), St. Petersburg Institute of Informatics and Automation RAS, St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, Saratov State. tech. un-t them. Gagarina Yu.A. [et al.]. – St. Petersburg, 2019. – P. 21–24.

5. Pm 186511 Russian Federation, IPC B01J 8/24, F26B 3/08, B01D 46/02 Installation for processing bulk solids in a fluidized bed / A.A. Shagarova and others; Applicant and patent holder: FSBEI HE VolgSTU. – № 2018131799; declared 09/03/18; publ. 01/22/2019, bull. № 3.

6. Sazhin B.S., Bulekov A.P. Exergetic method in chemical technology. – M. : Chemistry, 1992. – 208 p.

УДК 66.021.3

СИСТЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_3–C_5

●●●●●

DEHYDROCYCLELODIME HYDROCARBON SEPARATION SYSTEM C_3-C_5

Шухтуева Ангелина Андреевна
магистрант,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
shukhtueva.angelina@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна
доктор технических наук, доцент,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
churakovack@rambler.ru

Маннанов Тимур Ильнурович
аспирант,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
t.i.mannanov@yandex.ru

Курочкин Андрей Владиславович
кандидат химических наук,
главный технолог,
ООО ПФ «Уралтрубопроводстройпроект»
kurochkin_av@utpsp.ru

Аннотоция. В данной статье представлен вариант системы разделения продуктов процесса ароматизации легких углеводородов БИЦИКЛАР. Согласно предложенной схеме фракционирования катализат разделяется на три продукта: компонент топливного газа, пропан-бутановую фракцию и стабильную бензол-толуол-ксилольную фракцию (БТК-фракцию).

Ключевые слова: ароматизация, ресурсосбережение, БИЦИКЛАР, система разделения, БТК-фракция.

Shukhtueva Angelina Andreyevna
Graduate Student,
Ufa State Petroleum Technical University
shukhtueva.angelina@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna
Doctor of Engineering, Associate Professor,
Ufa State Petroleum Technical University
churakovack@rambler.ru

Mannanov Timur Ilnurovich
Graduate Student,
Ufa State Petroleum Technical University
t.i.mannanov@yandex.ru

Kurochkin Andrey Vladislavovich
PhD in Chemistry,
Chief Technology officer,
PF «Uraltruboprovodstroyproekt» LLC
kurochkin_av@utpsp.ru

Annotation. In this article the variant of BICICLAR system of products separation of aromatization process of light hydrocarbons is presented. According to the proposed fractionation scheme, catalysts are divided into three products: fuel gas component, propane-butane fraction and stable benzene-toluene oxylene fraction (BTK fraction).

Keywords: aromatization, resource saving, BICYCLAR, separation system, BTK fraction.

В настоящее время значительная часть газообразного углеводородного сырья используется в качестве технологического топлива или сжигается на факелах. В условиях нарастающего дефицита нефти разработка и внедрение технологий ароматизации низкомолекулярных углеводородов, содержащихся в попутных, природных и нефтезаводских газах, позволяет решить проблему сбережения ресурсов углеводородного сырья. Концентраты ароматических углеводородов являются ценным сырьем для нефтехимии [1, 2], кроме того могут быть использованы в качестве высокооктановых компонентов при производстве моторных топлив [3].

На данный момент разработан ряд технологий ароматизации легких углеводородов: Cyclar, Z-форминг, «Алканар». Процесс Cyclar представляет собой единственную промышленно реализованную технологию переработки пропана и бутана в бензол-толуол-ксилольную фракцию (БТК-фракцию) [3]. Несмотря на то что процессы ароматизации легких углеводородов уже начали вводиться в промышленность, недостаточно рассмотрен вопрос синтеза технологических схем разделения БТК-фракции (в технологии Cyclar установлена одна ректификационная колонна для отделения легких углеводородов от БТК). В связи с этим создание схемы разделения продуктов процесса ароматизации является актуальной задачей [4].

Предлагается система разделения для продуктов процесса ароматизации БИЦИКЛАР. Данный процесс был разработан Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Технология прошла стадию опытно-промышленных испытаний и готовится к реализации на Салаватском битумном заводе. Сырьем процесса является бутан-бутиленовая фракция в смеси с природным газом. Катализат из реактора после отделения водородсодержащего газа имеет следующий состав, % масс.: метан – 5,8; $\sum C_2$ – 7,1; $\sum C_3$ – 32,9; $\sum C_4$ – 31,6; $\sum C_5$ – 0,4; бензол – 12,7; толуол – 8,1; ксилолы – 1,2; бициклические соединения – 0,2. Предлагаемая система разделения состоит из двух ректификационных колонн (рис. 1). Разделяемая смесь поступает в колонну К-1, в которой в качестве дистиллята выделяются легкие углеводороды

(C_1 – C_3), кубовый остаток – нестабильная БТК-фракция направляется в колонну К-2, с верха которой отводится пропан-бутановая фракция, направляемая на рецикл в реактор, кубовым остатком колонны является стабильная БТК-фракция.

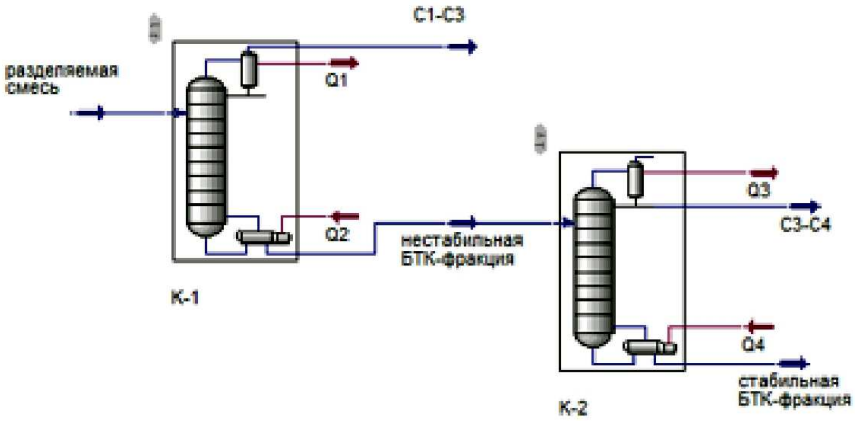


Рисунок 1 – Предлагаемая схема разделения продуктов процесса БИЦИКЛАР

Основные режимные параметры работы колонн представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные режимные параметры работы колонн

	К-1	К-2
Температура верха, ºС	12,0	55,4
Температура куба, ºС	62,8	185,5
Давление верха, МПа	0,91	0,70
Давление куба, МПа	0,92	0,71
Отбор дистиллята, %	43,1	13,9
Отбор остатка, %	56,9	86,1
Флегмовое число	0,65	0,61

Предлагаемая схема разделения продуктов позволяет снизить нагрузку на реактор за счет того, что на рецикл направляются только углеводороды способные вступать в реакции дегидроциклодимеризации (C_3 – C_4), а более легкие углеводороды (дистиллят колонны К-1) используются как компонент топливного газа.

Реакционноспособные углеводороды C_3 присутствуют в топливном газе. Возможно осуществить более четкое разделение, при котором дистиллят колонны К-1 будет содержать только углеводороды C_1 – C_2, однако в таком случае потребуется создать более низкую температуру в конденсаторе, что достигается путем использования дорогих теплоносителей и экономически нецелесообразно.

Таким образом, в данной статье представлен вариант системы разделения продуктов процесса ароматизации легких углеводородов БИЦИКЛАР обеспечивающий получение трёх продуктов: компонента топливного газа, пропан-бутановой фракции и стабильной бензол-толуол-ксилольной фракции.

Литература:

1. Выделение смеси бензола и толуола из жидких продуктов поролиза / Е.К. Константинов [и др.] // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 145–147.
2. Константинов Е.К., Муллабаев К.А., Чуракова С.К. Разработка методами численного моделирования технологии комплексной переработки жидких продуктов пиролиза // Башкирский химический журнал. – 2019. – № 2. – С. 133–138.
3. Белоусова О.Ю. Разработка и исследование технологии ароматизации низкомолекулярных углеводородов на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах : Дисс. … канд. техн. наук. – Уфа, 2004.
4. Разработка технологической схемы ректификации в производстве ароматических углеводородов из продуктов крекинга / Т.Н. Гартман [и др.] // Химическая техника. – 2017. – № 8.

References:

1. Extraction of benzene and toluene mixture from the liquid products of porolysis / E.K. Konstantinov [et al.] // Bulatovskie readings. – 2018. – V. 5. – P. 145–147.
2. Konstantinov E.K., Mullabaev K.A., Churakova S.K. Development of the numerical simulation methods for the complex processing technology of the pyrolysis liquid products // Bashkir chemical journal. – 2019. – № 2. – P. 133–138.
3. Belousova O.Yu. Development and research of aromatization technology of the low-molecular hydrocarbons on the modified pentacyl-containing catalysts: Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. – Ufa, 2004.
4. Development of technological scheme of rectification in production of aromatic hydrocarbons from cracking products / T.N. Hartman [et al.] // Chemical engineering. – 2017. – № 8.

УДК 66.021.2.081.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

●●●●●

sTUDY OF THERMODYNAMICS AND CONTROL OF THE ADSORPTION PROCESS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

Юсубов Фахраддин Вали оглы
доктор технический наук, профессор,
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

Аннотация. Информацию о теплоте адсорбции можно получить при помощи опытных кривых изотерм адсорбции. Также отношение теплоты адсорбции к теплоте конденсации широко используется при исследовании и расчете адсорбционных процессов. Так как теплота адсорбции является мерой интенсивности процесса адсорбции, то при управлении и для практических расчетов очень важно правильно оценивать адсорбционное равновесие и теплоту адсорбции. По этой причине определены теплоты адсорбции систем октан-бензол (толуол), н-октан (гексадекан и изооктан), н-гексадекан.

Ключевые слова: теплота адсорбции, изотерм, адсорбент, управление.

Yusubov Fakhraddin Vali oglu
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
yusfax@mail.ru

Annotation Information on the heat of adsorption can be obtained using experimental curves of adsorption isotherms. Also, the ratio of the heat of adsorption to the heat of condensation is widely used in the study and calculation of adsorption processes. Since the heat of adsorption is a measure of the intensity of the adsorption process, it is very important for management and for practical calculations to correctly evaluate the adsorption equilibrium and the heat of adsorption. For this reason, heats of adsorption of the octane-benzene (toluene), n-octane (hexadecane and isooctane), n-hexadecane systems were determined.

Keywords: adsorption heat, isotherms, adsorbent, control.

На основе изотерм адсорбции при разных температурах рассчитывается изостеры. Изостеры в адсорбционном пространстве при постоянной степени наполнения отражают взаимодействие температуры и давления. Известно, что адсорбционная теплота чистых паров равна разности их полной теплоты адсорбции и теплоты конденсации. Чистые теплоты адсорбции пористых твердых тел являются показателем степени развития их внутренней структуры. В некоторых случаях расчет чистой теплоты адсорбции используется для оценки пористых площадей. Также отношение теплоты адсорбции к теплоте конденсации широко используется при исследовании и расчете адсорбционных процессов. Так как теплота адсорбции является мерой интенсивности процесса адсорбции, то при проектировании и оптимизации для практических расчетов очень важно правильно оценивать адсорбционное равновесие и теплоту адсорбции. По этой причине правильное определение теплоты адсорбции систем октан-бензол (толуол), н-октан (гексадекан и изооктан), н-гексадекан имеет важное значение. Для определения теплоты адсорбции при различных температурах найдены изотермы адсорбции этих систем. Адсорбция смесей из жидких фаз проводится как в бинарных, так и 3-х компонентных, в некоторых случаях в многокомпонентных системах. При адсорбции из жидких фаз, определяются избыточные изотермы адсорбции[1, 2].

Изотермы адсорбции, построенные при различных температурах (20, 30, 400 ºС) дают возможность при этих температурах рассчитывать теплоту адсорбции. На основе изотерм адсорбции, полученных при различных температурах, рассчитываются изостеры. Изостетический метод расчета теплоты адсорбции основан на уравнении Клаперон-Клазуса. В таблице 1 показана адсорбционная теплота бензола и толуола в среде изооктана на CaX цеолите, рассчитанная по уравнению Клаперона-Клазуса.

Положение максимума изотерм адсорбции связано с теплотой адсорбции. При уменьшении энергии максимум изотермы больше отходит от оси OY. Как видно из изотерм адсорбции и из таблицы 1, теплота адсорбции для смеси изооктан-бензол больше, чем для смеси изооктан-толуол. Соответственно теплота адсорбции на цеолите NaX больше, чем на цеолите CaX.

Значения теплоты адсорбции и кривые изотерм показывают, что при адсорбции указанных бинарных смесей целесообразно использовать цеолиты типа NaX.Теплота адсорбции определена в сорбционном калориметре марки LKB-2107.

Опытным путем при различных адсорбентах определены чистые теплоты адсорбции для различных веществ. В таблице 2 представлены значения чистой теплоты адсорбции для различных веществ, при различных адсорбентах.

Таблица 1 – Адсорбционная теплота изооктано-бензольной бинарной смеси на цеолитах типа CaX и NaX

№	Системы	Температура, °С	Объем адсорбции, V, см^3/г	Теплота адсорбции, кС/моль
1.	Адсорбция изооктано-бензольной смеси на CaX цеолите	20 30 40	0,091 0,090 0,088	60 60 60
2.	Адсорбция изооктано-толуольной смеси на CaX цеолите	20 30 40	0,145 0,140 0,135	52 52 52
3.	Адсорбция изооктано-бензольной смеси на NaX цеолите	20 30 40	0,085 0,075 0,068	70 70 70
4.	Адсорбция изооктано-толуольной смеси на NaX цеолите	20 30 40	0,204 0,192 0,186	46 46 46

Таблица 2 – Теплота адсорбции веществ при различных адсорбентах

компоненты	NaX	R23	AS	WRK1
н-октан	122	89,9	134	108,4
бензол	95	72,0	78,7	95,6
толуол	87	70,4	75,1	88,3
тиофен	105	76,2	99,8	95,6
вода	102	85,3	101,0	98,7

Как видно из таблицы 2, при адсорбции н-парафиновых, ароматических и сернистых органических соединений, опытные значения нечистой дифференциальной теплоты адсорбции совпадают с их закономерностями, определенными при процессе адсорбции.

Уменьшение значений теплоты адсорбции происходит в следующей последовательности: ароматические углеводороды, сернистые органические соединения и н-парафины [3, 4]. Определены эффекты равновесия (зависимость коэффициентов диффузии от времени) и закономерности их изменения бинарных (н-октан/н-гексадекан, и-октан/н-гексадекан, н-октан/бензол (толуол)) и 3-х компонентных систем (ароматические углеводо-роды/парафиновые углеводороды/сернистые органические соединения).

В последнее время усовершенствование процессов, повышение их производительности, улучшение качества получаемых продуктов, ставят более высокие требования перед системами регулирования. В таких условиях для улучшения систем регулирования процессов ставится вопрос о компенсации основных возбудительных влияний [5–9].

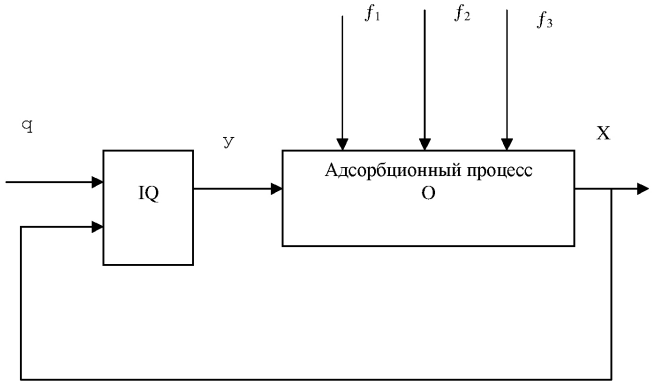


Рисунок 1 – Принципиальная схема системы управления адсорбционным процессом

Как видно из рисунка 1, система состоит из управляющей установки адсорбционного процесса (O) и из управляющей установки (IQ). В управляемую установку подают текущие значения управляемых параметров и информации об их заданных значении (q). В управляющей установке эти две информации сравниваются и определяется разница между ними. Эта разница, преобразовываясь с определенными закономерностями, в результате в форме управляющей влияниями (U) отправляется в адсорбер. Управляющее влияние_всегда должно направляться в ту сторону, чтобы изменение параметров от возбуждающих влияний (f) можно было компенсировать с определенной точностью. Текущие значения управляемых параметров должны быть максимально близкими к требуемым значениям. Известно, что на результаты процесса адсорбции очень большое влияние имеют природа сырья, температура потока сырья и ее скорость.

Следует отметить, что в промышленных условиях очень часто сырье в адсорбер поступает из различных месторождений. Количество ароматических углеводородов из различных месторождений меняется. В промышленных адсорберах при адсорбции из жидкой фазы, изменение концентрации адсорбируемого вещества приводят к изменению температурного градиента скорости жидкой фазы. В связи с этим, возникает необходимость выявить, на сколько концентрация, температура и скорость потока влияют на процесс и его диффузионные параметры. Исследование этих влияний требует изучить в начале застойность этих систем. Если рассматриваемый адсорбер – управляющий объект не является застойным, то нет необходимости проводить для него другие исследования [10–15].

Выявлены на сорбентах закономерности молекулярного распределения по порам: бинарных (н-октан/н-гексадекан, и-октан/н-гексадекан, н-октан/бензол (толуол)) и 3-х компонентных (ароматические углеводо-роды/парафиновые углеводороды/сернистые органические соедине-ния) систем. В зависимости от назначения технологических процессов, промыш-ленные адсорберы в нефтепереработке, нефтехимических и других областях могут быть использованы в количестве от 1 до 4.

Литература:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
2. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Исследование кинетических закономерностей процесса адсорбционной деароматизации парафинов с учетом нестационарности его протекания // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66. – № 3. – С. 694–696.
3. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Исследование сорбционных процессов в переходном режиме // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып.69. – С. 59–62.
4. Yusubov F.V. Strategy of mathematical modelling of processes of adsorption in fixed layer of adsorbent // International Conference Exibition for Filtration and Seperation Technology. 11–13 October, Rhein-Main-Hallen. – Wiesbaden, Germany, 2005. – P. 457–466.
5. Yusubov F.V. The mathematical model of Sorption process in transit mode / The 4th International Symposium on hydrocarbons and chemistry. – Ghardaia, March 24–26, 2008. – P. 96–97.
6. Юсубов Ф.В., Ибрагимов Ч.Ш. Адсорбционное разделение газовых смесей в неподвижном слое адсорбента // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 3. – С. 27–30.
7. Dirk G. Steffan and Aydin Akgerman. Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Adsorption on Silica Gel // AICHE Journal. – 2001. – Vol. 47. – № 5. – P. 1234–1246.
8. Do D. Adsorption in porous solids hawing bimodal pore size distribution // Chem. Eng. Commun. – 2003. – № 23. – P. 27–56.
9. Do D.D. Adsorption Technology and Design. – London, UK : Imperial College Press, 2007. – 678 p.
10. Do, D.D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics-I. – Imperial College Press, London, River Edge, 2008. – 475 p.
11. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics-II. – Imperial college press London, 1998. – 889 p.
12. Кельцев Н.В., Мякиненков В.И., Торочешников Н.С. Разделение и анализ углеводородов. – М. : Из-во АН СССР, 1973. – 533 с.
13. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л. : Химия, 1977. – 304 с.
14. Коздоба Л.А. Решение нелинейных задач теплопроводности. – Киев : Наука думка, 1976. – 136 с.
15. Колин В.Л. Кинетика и динамика физической адсорбции. – М. : Наука, 1983. – С. 237.

References:

1. Kielcev N.V. Basics of adsorption technique. – M. : Chemistry, 1984. – 592 p.
2. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of kinetic regularities of adsorption paraffin dearomatization process taking into account non-stationarity of its course // Journal of Applied Chemistry. – 1993. – V. 66. – № 3. – P. 694–696.
3. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of Sorption Processes in Transition Mode // Zhurnal Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – Issue 69. – P. 59–62.
4. Yusubov F.V. Strategy of mathematical modelling of processes of adsorption in fixed layer of adsorbent // International Conference Exibition for Filtration and Seperation Technology. 11–13 October, Rhein-Main-Hallen. – Wiesbaden, Germany, 2005. – P. 457–466.
5. Yusubov F.V. The mathematical model of Sorption process in transit mode / The 4th International Symposium on hydrocarbons and chemistry. – Ghardaia, March 24–26, 2008. – P. 96–97.
6. Yusubov F.V., Ibragimov C.S. Adsorption separation of the gas mixtures in the fixed adsorbent layer // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2018. – № 3. – P. 27–30.
7. Dirk G. Steffan and Aydin Akgerman. Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Adsorption on Silica Gel // AICHE Journal. – 2001. – Vol. 47. – № 5. – P. 1234–1246.
8. Do D. Adsorption in porous solids hawing bimodal pore size distribution // Chem. Eng. Commun. – 2003. – № 23. – P. 27–56.
9. Do D.D. Adsorption Technology and Design. – London, UK : Imperial College Press, 2007. – 678 p.
10. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics-I. – Imperial College Press, London, River Edge, 2008. – 475 p.
11. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics-II. – Imperial College Press, London, 1998. – 889 p.
12. Kieltsev N.V., Myakinenkov V.I., Torocheshnikov N.S. Separation and analysis of hydrocarbons. – M. : From the USSR Academy of Sciences, 1973. – 533 p.
13. Kogan V.B. Theoretical bases of typical processes of chemical technology. – L. : Chemistry, 1977. – 304 p.
14. Kozdoba L.A. The solution of the nonlinear heat conductivity problems. – Kiev : Science of Dumka, 1976. – 136 p.
15. Colin V.L. Kinetics and dynamics of physical adsorption. – M. : Science, 1983. – P. 237.

УДК 564.48.01

НОВЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

●●●●●

A NEW IONITES FOR PURIFICATION OF SEWAGE WATERS OF OIL AND GAS INDUSTRY

Юсупов И.Н.
старший преподаватель кафедры
«Экология и охраны ркружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Панжиев У.Р.
доцент кафедры «Экология и охраны ркружающей среды»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
г. Карши, Республика Узбекистан

Мухамедгалиев Б.А.
профессор кафедры «Строительные материалы и химия»,
Ташкентский архитектурно строительный институт,
г. Ташкент, Республика Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Yusupov I.N.
Senior Lecturer of the Department
«Environment»,
Karshi institute of economic and engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Panjiev U.R.
Doctor of a PhD, Dotsent of
the Department «Environment»,
Karshi institute of economic and engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan

Mukhamedgaliev B.A.
Professor of the Department
«Buildings materials and chemistry»,
Tashkent institute of architecture
and civil engineering,
Tashkent, Republic of Uzbekistan
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены закономерности поглощения и набухания новых ионитов согласно классической теории. Полученные результаты позволяют, производит ионитов с оптимальными свойствами для очистки промышленных сточных вод.

Ключевые слова: ионит, набухание, теория, сорбция ионов, раствор, противоион, гидратация, свободная энергия, сточная вода.

Annotation. The regularities of absorption and swelling of new ionites according to the classical theory are considered in the article. The results obtained allow the production of ion exchangers with optimum properties for purification of industrial wastewater.

Keywords: ion exchange, swelling, theory, ion sorption, solution, counterion, hydration, free energy, wastewater.

Современная реальность диктует нефтегазовой отрасли все новые и совсем непростые условия, которые нельзя не отменить, не игнорировать. Интенсивный рост числа и производительности предприятий народного хозяйства увеличивает водопотребление и сброс сточных вод. По фактическим данным объем сточных вод по республике составляет 2,5–3,0 млрд м^3 в год. Статистический подсчет объёма очищенных вод в справочных материалах не производится. Это, по-видимому, связано с нехваткой водоочистных сооружений, реагентов и установок.

Ни одно производство не может использовать неочищенную воду. Поэтому важное значение имеют разработки посвященные способам получения реагентов (ионитов, коагулянтов, флокулянтов), пригодных для очистки сточных вод производственных предприятий, а также разработки рецептуры введения ионитов для очистки сточных вод до технической и питьевой квалификации. Вот проблемы, решение которых становятся актуальной задачей современности.

По уровню отрицательного воздействия на окружающую природную среду нефтедобывающее и нефтеперерабатывающее производство занимает одно из первых мест среди отраслей промышленности, и это обусловлено теми особенностями, что это производство загрязняет практически все сферы окружающей среды – атмосферу, гидросферу и литосферу. Для решения этой проблемы нами на протяжений многих лет проводятся большие исследования по разработке эффективных химических реагентов, флокулянтов, коагулянтов и ионитов для очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. При этом особое внимание необходимо уделять к селективности разрабатываемых ионитов [1]. Для объяснения селективности ионного обмена, как и многих других явлений, можно использовать самые различные подходы. Эмпирический подход состоит в накоплении достаточного количества фактов с последующим их обобщением. Эти обобщения в ряде случаев позволяют объяснить даже такие явления, которые сами по себе весьма трудны для понимания. В противоположность этому теоретический подход характеризуется стремлением объяснять факты исходя исключительно из свойств основных частиц (атомов, ионов и т.п.), в отношении которых досто-

верно или предположительно известно, что они участвуют в данном явлении. На практике, конечно, оба подхода обычно сочетаются и все попытки истолкования явлений ионообменной селективности, которые были когда-либо предложены, включают в себя в той или иной степени как эмпирические, так и теоретические элементы.

На основе проведенных нами аналитических и расчетных экспериментов мы установили, что если однозарядный противоион покидает внешний разбавленный раствор и вступает в контакт с фиксированной группой ионита, этому процессу сопутствуют энергетические изменения двух типов.

1. Электростатическая энергия взаимодействия между фиксированной группой и ионом. Для простоты Грегори рассматривает и противоион, и фиксированную группу как неполяризуемые точечные заряды, каждый из которых находится в центре несжимаемой сферы.

2. Свободная энергия, необходимая для отщепления от фиксированной группы и противоиона (или для перегруппировки вокруг них) такого количества молекул воды, которое необходимо для обеспечения контакта (или тесного сближения) фиксированной группы и противоиона. Величины этой свободной энергии тесно связаны (если не точно пропорциональны) с величинами стандартной свободной энергии гидратации фиксированной группы и противоиона. Следовательно, вышеописанный процесс должен сочетаться с аналогичным, но противоположно направленным процессом, в ходе которого другой противоион покидает окружение фиксированной группы и переносится во внешний раствор.

На основе проведенных исследований мы полагаем, что при переходе ионов из раствора в фазу ионита их гидратные оболочки в значительной степени разрушаются. Поскольку этот процесс связан с затратой энергии, ионит преимущественно поглощает ионы с низкими значениями энергии гидратации. Независимо от того, насколько строго проведено в ней рассмотрение факторов, определяющих анионообменную селективность, эта работа ясно показывает, что явления селективности могут возникать исключительно за счет взаимодействий в фазе раствора. Безусловно, указанное противоречие является только кажущимся и полностью определяется условиями, обычно принимаемыми при рассмотрении коэффициентов активности. Согласно определению, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора равны единице. Будучи весьма полезными, условия подобного рода всегда маскируют, однако, возможность взаимодействий в бесконечно разбавленном растворе между ионами А и В и их окружением, а также различие в интенсивности взаимодействий этих двух ионов. И об этом не следует забывать.

Таким образом, проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования показали правильности выводов Эйземана и Чоя, в отношении водоочистки промышленных предприятий.

Знание основных закономерностей синтеза, механизма образования ионитов для очистки ионов токсичных и тяжелых металлов, позволит специалистам, занимающимися проблемами водоочистки и водопотребления на крупных промышленных предприятиях, а также городов правильно решить проблем связанных с повышением качества потребляемой воды. Практически всегда очистка промышленных стоков – это комплекс методов. Наиболее широко использующиеся методы очистки – механическая очистка, нейтрализация, реагентная или биохимическая очистка, являются довольно дорогими, труднодоступными, во многих случаях требуют реагентов особой чистоты.

В этом плане ионообменная очистка может применяться практически во всех комплексах очистных сооружений нефтегазовой отрасли сектора экономики, но и на станциях аэрации при очистке даже бытовых канализационных стоков.

Литература:

1. Шиманов А.В. Проблемы водопотребления и водоочистки. – М., 2013. – С. 340.

References:

1. Shimanov A.B. The problems water containing and water treatment. – M., 2013. – P. 340.

УДК 504.05

АНТРОПОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

●●●●●

ANTHROPOGENIC IMPACT OF THE COAL INDUSTRY ON THE ENVIRONMENT

Ядреева Наталья Афанасьевна
студент Института естественных наук,
Северо-Восточный федеральный университет

Герасимова Лариса Владимировна
зав. лабораторией УНЛ «Экотехнополис»,
Северо-Восточный федеральный университет
ekotexnopolis@gmail.ru

Аннотация. В данной статье описаны негативные последствия при добыче угля и их влияние на окружающую среду, а также изложен метод рекультивации нарушенных земель.

Ключевые слова: угольная промышленность, отходы, Республика Саха (Якутия), добыча угля, окружающая среда.

Yadreeva Natalia Afanasevna
Student of the Institute of Natural Sciences,
North-Eastern Federal University

Gerasimova Larisa Vladimirovna
Head of laboratory «Ecotechnopolis»,
North-Eastern Federal University
ekotexnopolis@gmail.ru

Annotation. This article describes the negative consequences of coal mining and their impact on the environment, and also describes the method of reclamation of disturbed lands.

Keywords: coal industry, waste, Republic of Sakha (Yakutia), coal mining, environment.

Актуальность: угольная промышленность – одна из основных сфер экономики многих стран мира. Уголь используется в качестве топлива, для изготовления строительных материалов, в медицине и химической индустрии. Его добыча, переработка и использование приводит к загрязнению окружающей среды. В процессе добычи каменного угля изменяются природные ландшафты, нарушается почвенный покров.

Цель: определить способы утилизации отходов и их влияние на окружающую среду в угольной промышленности.

Уголь – это ключевой вид топлива в мировой энергетике. На него приходится почти 40 % общемирового производства электроэнергии. Таким образом, именно уголь является ведущим источником электричества. Уголь доминирует на мировой энергетической арене за счет изобилия ресурсов, доступности и широкому распространению во всем мире. Запасы угля оцениваются в 869 млрд тонн при текущем уровне добычи. Это означает, что угля должно хватить почти на 115 лет [1].

Российская угольная промышленность – это более 193 миллиардов тонн разведанных запасов угля, в том числе месторождения антрацитов, каменного, коксующего и бурого угля. На сегодняшний день идет добыча угля в 16 угольных бассейнах, территория которых охватывает 85 муниципальных образований Российской Федерации [2].

По добыче угля Республика Саха (Якутия) занимает первое место среди регионов Дальнего Востока, на долю республики приходится свыше трети (35 %) добываемого угля на востоке страны. Прогнозные ресурсы углей Южно-Якутского угольного бассейна оцениваются более 40,0 млрд тонн [3].

В результате деятельности промышленных предприятий угольной промышленности образуется большое количество отходов в виде шахтных пород, отходов углеобогащения, шлаков и др. Отходы складируются в отвалы, занимающие обширные площади, резко ухудшая экологическое состояние в угледобывающих районах: запыленность и загазованность воздушного бассейна, загрязнение водных ресурсов и т.д. [2].

Когда происходит добыча каменного угля, может произойти выброс метана, что загрязняет атмосферу. В воздух попадают зольные частицы и токсичные соединения, твердые и газообразные вещества. Также атмосферное загрязнение происходит во время сжигания ископаемого угля [4].

Добыча угля способствует загрязнению водных ресурсов на месте, где находится месторождение. Токсические микроэлементы, твердые вещества и кислоты проникают в подземные воды, реки и озера. Они изменяют химический состав воды, делают ее непригодной для питья, купания и бытового использования. Из-за загрязнения акваторий гибнет речная флора и фауна, а редкие виды оказываются на грани исчезновения [5].

Пылегазовое облако, образующееся при буровзрывных работах и при транспортировании горной массы, может распространиться на значительные расстояния. Составляющие смеси при этом, осаждаясь и накапливаясь в почвенно-растительном покрове за длительное время, изменяют его химический состав. Продукты разрушения и дезинтеграции горных пород попадают и на поверхность

водных объектов. Весенними талыми водами, накопившийся за зимний период осадок мельчайших частиц с горных предприятий, привносится в речную сеть и вносит свое отрицательное влияние на изменение геохимического состава воды и донных осадков.

По информации, предоставленной Нерюнгринской инспекцией охраны природы, показывают, что в условиях Южной Якутии на угольных карьерах кассовые взрывы по разрыхлению пустой породы и угольного пласта сопровождаются образованием пылегазового облака объемом до 15–20 млн м^3 с концентрацией пыли 0,135–0,217 кг/м^3. При этом пылегазовое облако поднимается на высоту до 1500–1700 м и в течение 4–6 часов рассеивается до 500 т пыли.

При открытой разработке угля 40–50 % пыли образуется при взрывных работах, 20–25 % выделяется при погрузке отбитой горной массы и 25–40 % при транспортировке по внутрикарьерным дорогам. От 5–15 % при транспортировке до 70–75 % массовые взрывы пыли выносится за пределы карьера. При этом общая площадь влияния карьера на окружающую среду и здоровье человека возрастает многократно [6].

АО ХК «Якутуголь» не производит транспортировку отходов вне территорий производственной деятельности. 9 видов отходов передаются сторонним организациям для обезвреживания, использования и размещения, 2 вида отходов (отходы взрывчатых веществ и отходы полиэтиленовой тары) обезвреживаются на предприятии, 26 видов отходов размещаются на территории предприятия (в том числе вскрышные породы, отходы породы при обогащении угольного сырья), частично или полностью используется на предприятии один вид отхода – вскрышные породы (табл. 1). АО ХК «Якутуголь» сотрудничает с рядом предприятий, осуществляющих деятельность в области сбора отходов (ООО «Экосервис-Якутия» (г. Якутск), ООО «Центр Демеркуризации» (г. Хабаровск), ООО «СахаТехСервис» (г. Нерюнгри), МУП «Переработчик» (г. Нерюнгри).

Таблица 1 – Сведения об образовании отходов в АО ХК «Якутуголь»

Показатели	Ед. изм.	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Образовано отходов	тонн	62 133 329,83	47 035 254,489	56 733 876,462
В том числе, вскрышных пород	тонн	61 215 253,00	46 213 350,0	56 047 482,20
Передано отходов другим организациям	тонн	752,939	1 616,334	1 767,057
Использовано и обезврежено	тонн	19 371 380,545	36 281 150,055	53 709 375,187
Размещено на специально организованных площадках	тонн	42 761 196,373	10 752 662,142	13 073 761,974

На предприятии проводится профессиональная подготовка на право работы с отходами I-IV класса опасности. Воздействие на земельные ресурсы. Рекультивация производится в соответствии с утвержденной технической проектной документацией.

Общая площадь нарушенных земель разреза «Нерюнгринский» на 01.01.2018 г. составила 3 139 га. За 2017 г. рекультивировано на разрезе «Нерюнгринский» 123 га. Рекультивационные работы производятся силами сторонних специализированных организаций (ООО «СахаТехСервис»). В соответствии с действующим техническим проектом направлением рекультивации выбрано лесотехническое: выполаживание поверхности отвалов, нанесение условно плодородной породоугольной смеси, высадка саженцев и засев травосмесью местных пород. На следующий год после рекультивации осуществляется комиссионный контроль приживаемости растений и всхожести семян [7].

В СибНИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхоз академии для рекультивации нарушенных при добыче угля земель предлагают применять органоминеральное удобрение, содержащее торф с адаптированными к нарушенным землям микроорганизмами, азотные, фосфорные, калийные минеральные соли и содержащий гуминовые кислоты остатокот гидролиза торфа [8].

Комплексный подход к восстановлению нарушенных земель включает планировку поверхности отвалов, подбор ассортимента растений, удобрений и микроорганизмов, наиболее адаптированных к данному ландшафту, а также способа их внесения. А.П. Красавин с соавторами [9] разработали технологию рекультивации нарушенных земель, включающую планировку их поверхности, внесение угольных отходов, гуминовых кислот, посев семян растений, предварительно обработанных гуминовыми кислотами ибактериальной культурой, и инокуляцию микроорганизмами Azotobacterchroococum и Bacillusmegaterium.

Суть данного метода заключается в том, чтобы с учетом зонально-климатических условий конкретного региона и литологии отвальных пород, их физико-химических, агрохимических свойств подобрать наиболее перспективный биоактивизированный препарат, приготовленный из местных углей в сочетании с мелиорантами и минеральными удобрениями. В результате происходит быстрая адаптация внесенных штаммов микроорганизмов и бурное развитие аборигенной микрофлоры и, таким образом, создаются необходимые условия для произрастания пионерной растительности.

Литература:

1. Добыча угля: топ-10 добывающих стран мира. [Электронный ресурс]. – URL : https://www.vestifinance.ru/articles/105948 (дата обращения: 10.03.2020).
2. Угольная промышленность России – проблемы и их решение. [Электронный ресурс]. – URL : http://ecology-of.ru/pochva/ugolnaya-promyshlennost-rossii-problemy-i-ikh-reshenie/ (дата обращения: 10.03.2020).
3. Угольная промышленность // Министерство Промышленности Республики Саха (Якутия). [Электронный ресурс]. – URL : http://old.sakha.gov.ru/sakha/node/148220 (дата обращения: 10.03.2020).
4. Швабенланд И.С., Карпухина И.В. К вопросу о рекультивации отвалов горнодобывающего предприятия «Черногорская угольная компания» // Молодой ученый. – 2011. – № 11. – Т. 1. – С. 94–98.
5. Севостьянов В.В. и др. Утилизация отходов добычи в переработки угля : учебное пособие / СибГИУ. – Новокузнецк, 2000. – 55 с.
6. Мишина В.В. Проблемы открытой добычи угля и пути их решения в г. Нерюнгри // Научный электронный архив. [Электронный ресурс]. – URL : http://econf.rae.ru/article/5727 (дата обращения: 10.03.2020).
7. «Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2017 году» // Министерство охраны природы Республики Саха (Якутия). – Якутск, 2018.
8. Катаева И.В. Рекультивация земель с использованием микроорганизмов // Восстановление земель, нарушенных при добыче углей и сланца. – Пермь, 1987. – С. 57–61.
9. Красавин А.П., Катаева И.В., Останин А.В. [и др.]. Опыт ускоренной рекультивации нарушенных земель с использованием микроорганизмов // Растения и промышленная среда: сб. науч. тр. – Екатеринбург : Изд-во УрГУ, 1992. – С. 128–135.

References:

1. Coal mining: top 10 mining countries in the world. [Electronic resource]. – URL : https://www.vestifinance.ru/articles/105948 (accessed: 10.03.2020).
2. Coal industry of Russia – problems and their solution. [Electronic resource]. – URL : http://ecology-of.ru/pochva/ugolnaya-promyshlennost-rossii-problemy-i-ikh-reshenie/ (accessed: 10.03.2020).
3. Coal industry // Ministry of Industry of the Republic of Sakha (Yakutia). [Electronic resource]. – URL : http://old.sakha.gov.ru/sakha/node/148220 (accessed: 10.03.2020).
4. Shvabenland I.S., Karpukhina I.V. To the issue of reclamation of dumps of the mining enterprise «Montenegrin Coal Company» // Young scientist. – 2011. – № 11. – V. 1. – P. 94–98.
5. Sevostyanov V.V. et al. Utilization of mining waste in coal processing : Textbook / SibGIU. – Novokuznetsk, 2000. – 55 p.
6. Mishina V.V. Problems of open coal mining and ways to solve them in Neryungri // Scientific electronic archive. [Electronic resource]. – URL : http://econf.rae.ru/article/5727 (accessed: 10.03.2020).
7. “State report on the state and environmental protection of the Republic of Sakha (Yakutia) in 2017” // Ministry of Nature Protection of the Republic of Sakha (Yakutia). – Yakutsk, 2018.
8. Kataeva I.V. Land reclamation using microorganisms // Restoration of land disturbed during coal and oil shale mining. – Perm, 1987. – P. 57–61.
9. Krasavin A.P., Kataeva I.V., Ostanin A.V. [and etc.]. Experience in accelerated reclamation of disturbed lands using microorganisms // Plants and Industrial Environment – Yekaterinburg: Publishing House of Ural State University, 1992. – P. 128–135.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Материалы IV Международной научно-практической конференции (31 марта 2020 г.)

ТОМ 5:

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сборник статей

Статьи публикуются в авторской редакции

Технический редактор – А.С. Семенов
Оригинал-макет – М.Н. Гусева
Дизайн обложки – М.Б. Жаренко

Сдано в набор 01.04.2020
Подписано в печать 05.04.2020.
Формат 60 x 84 1/8. Бумага офсетная. Печать riso.
Печ. л. 14,4
Изд. № 1099. Тираж 500 экз. Заказ № 2163

ООО «Издательский Дом – Юг»
Россия, 350072, г. Краснодар,
ул. Зиповская, 9, литер «Г», оф. 41/3

Тел.: +7(918) 41-50-571
e-mail: id.yug2016@gmail.com
Сайт: www.id-yug.com