

Министерство образования и науки РФ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ имени М.В. ЛОМОНОСОВА»**

Рег. № _____

Кафедра Технологии
нефтехимического синтеза
и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Башкирова

КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

по специальности 240403.65

«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных
материалов»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему:

**МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В АППАРАТЕ С
ВИХРЕВЫМ СЛОЕМ.**

Заведующий кафедрой ТНХС и ИЖТ,
д.х.н., профессор

В.Ф. Третьяков

Руководитель, к.т.н., с.н.с,

В.Н. Торховский

Консультанты:

по экономической части

к.э.н., доцент

М.А. Блюм

по охране труда и экологической безопасности

доцент, к.э.н., доцент

С.А. Панова

по аналитической части

к.х.н., с.н.с.

В.В. Кравченко

Студент группы БС-66

Н.Н. Мишин

Москва 2011

Содержание

Введение.....	4
1. Обзор научно-технической литературы.	6
1.2. Влияние постоянного магнитного поля на показатели нефтяного сырья	11
1.3. Влияние переменного магнитного поля в аппарате свихревым слоем на характеристики нефтяного сырья.....	20
1.4. Особенности аппаратов с вихревым слоем	26
1.5. Магнитные поля вихревого слоя [1]	33
1.6. Использование кавитации для интенсификации деструктивных превращений нефтяного сырья.	39
2. Экспериментальная часть.....	49
2.1. Характеристики исходного сырья.	49
2.2. Схема и описание установки.....	50
2.2.1. <i>Общий вид и принцип работы установки.</i>	50
2.2.2. <i>Определение характеристик магнитного поля индуктора.</i>	52
2.3. Методы исследования сырья и продуктов.	57
2.3.1. <i>Определение фракционного состава.</i>	57
2.3.2. <i>Статистическая обработка результатов разгонки.</i>	57
2.3.3. <i>Определение физико-химических свойств образца и его фракций.</i> 60	
3. Результаты исследований и их обсуждение.....	63
3.1. <i>Топочный мазут марки М-100.</i>	63
3.1.1. <i>Обработка только во вращающемся электромагнитном поле.</i> ...	63
3.1.2. <i>Обработка в присутствии ферромагнитных элементов.</i>	73
3.2. <i>Прямогонный мазут, выработанный на предприятии «Орскнефтеоргсинтез» из смеси нефтей Шкаповского месторождения Башкортостана.</i>	83
3.3. <i>Прямогонный мазут, выработанный на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.</i>	88
4. Рекомендации по оформлению технологической части.	92
5. Экологическая часть. Охрана труда.....	95
5.1. Введение.....	95
5.2. Пожароопасные свойства горючих веществ и материалов и меры безопасности при работе с ними. Пожарная безопасность.	95
5.3. Характеристика токсичных веществ и меры безопасности.....	100
5.4. Обеспечение безопасности при работе с электроустановками	101
5.5. Анализ потенциально опасных и вредных факторов при выполнении экспериментальных исследований.	102
5.6. Санитарно-гигиенические (микроклиматические) условия в рабочем помещении.	102
6. Экономическая часть.	106
6.1. Затраты на заработную плату.	106

6.2. Затраты на реактивы.	107
6.3. Энергетические затраты.	107
6.4. Расчет амортизации установок, приборов и оборудования.	108
6.5. Затраты, связанные с выполнением измерений и анализов.	108
6.6. Накладные расходы.	108
6.7. Суммарные затраты на выполнение работы.	109
7. Выводы.	110
8. Список литературы.	111

Введение.

В связи с ростом цен на нефть и нефтепродукты, ужесточением требований к качеству товарных продуктов основная задача нефтеперерабатывающего комплекса заключается в повышении эффективности переработки нефти, увеличении выхода светлых фракций, повышении качества товарных нефтепродуктов.

Российскими и зарубежными исследователями предлагаются различные способы и технологии для решения этих задач. Разрабатываются новые более эффективные катализаторы, совершенствуются технологии и аппаратное оформление процесса. Наряду с этим проводятся исследования с использованием нетрадиционных методов активации (модификации) сырья, позволяющие увеличить выход продуктов и повысить их качество. К таким методам относят активацию сырья за счет воздействия на нефть и ее отдельные фракции механических напряжений, магнитных и электромагнитных полей, ультразвука и др.

На кафедре ТНХС и ИЖТ в рамках данной работы начаты поисковые исследования с использованием аппарата вихревого слоя (АВС), в котором на объект исследования оказывает воздействие магнитное поле переменного электрического тока.

Аппараты такого типа применяют для интенсификации технологических процессов. Они используются для перемешивания и измельчения твердых веществ в сухом виде или в жидкости. АВС применяют для процессов химического модифицирования наполнителей (например, каолина) при изготовлении полимеров. Применение АВС для получения суспензий в латексной технологии значительно ускоряет процесс их приготовления. Вихревой слой можно применить для интенсификации различных типов химических реакций [1]:

- окислительно-восстановительных, в частности тех, где один из реагентов находится в твердой фазе;
- соединения - полимеризации и поликонденсации;

- замещения – вытеснение водорода из неорганических и органических соединений металлами;
- разложения - для твердых веществ это механохимическое разложение, для жидкостей это может быть электролиз;
- гидролиза – установлено, что скорость реакции гидролиза бикарбоната натрия в вихревом слое частиц никеля увеличивается на два порядка по сравнению со скоростью в аппарате с мешалкой.

Реализация химических реакций в аппарате с вихревым слоем требует создания оптимальных условий, связанных со спецификой собственно магнитного поля. При этом условия протекания самой реакции (продолжительность, температура, давление, наличие катализатора и др.) является сугубо индивидуальными.

В [1] имеется лишь упоминание (без ссылки на конкретные результаты) о том, что применение АВС для воздействия на нефтяное сырье позволяет увеличить выход легкокипящих фракций.

Целью исследований, результаты которых приводятся в настоящей работе, является выявление условий и степени влияния переменного магнитного поля АВС на состав и свойства тяжелого нефтяного сырья с различными характеристиками.

1. Обзор научно-технической литературы.

1.1. Электрические и магнитные свойства углеводов.

В 1820 году Андре-Мари Ампер открыл явление возникновения магнитного поля вокруг проводника с током. Магнитное поле возникает вокруг провода с током всегда, даже в отсутствие других проводников, когда магнитное взаимодействие не наблюдается. И в этом случае в окружающем проводник пространстве происходят определенные физические изменения [2].

Магнитное поле имеет направленный характер и должно характеризоваться векторной величиной, которая называется магнитной индукцией и обозначается буквой «В». Среда влияет на помещенное в нее магнитное поле, и степень влияния характеризуется величиной напряженности магнитного поля (Н) [3-5]. Связь между этими величинами выражается формулой:

$$B = \mu \mu_0 H, \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость вещества (безразмерная величина), а μ_0 – магнитная постоянная, измеряется в генри на метр (Гн/м).

Магнитная проницаемость μ для различных веществ может быть как больше, так и меньше единицы. Вещества, для которых $\mu < 1$, называются диамагнитными или диамагнетиками, а вещества с $\mu > 1$ – парамагнитными или парамагнетиками. Так как магнитная восприимчивость $\chi = \mu - 1$, то для парамагнетиков χ положительна, а для диамагнетиков – отрицательна.

Намагниченность вещества I (магнитный момент единицы объема) связана с напряженностью магнитного поля выражением:

$$I = \chi \cdot H, \quad (2)$$

Отрицательное значение χ в диамагнетиках обозначает, что в этих веществах намагниченность направлена противоположно намагничивающему полю. Для данного вещества χ приблизительно

пропорциональна плотности вещества. Поэтому в различных таблицах часто приводят удельную магнитную восприимчивость:

$$\chi_{\rho} = \frac{\chi}{\rho}, \quad (3)$$

где ρ - плотность вещества, килограмм на кубический метр, кг/м³.

На основе справочных величин, представленных в [6] (см. табл. 1) был проведен анализ особенностей изменения магнитной восприимчивости χ в зависимости от молекулярной массы и строения молекул углеводородов (табл.1). Некоторые физические показатели данных углеводородов показаны в табл. 2. Анализ показывает, что наиболее диамагнитными являются легкие фракции алканов с молекулярными массами $(86-156) \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Циклоалканы с молекулярной массой $(84-140) \cdot 10^{-3}$ кг/моль характеризуются параметром χ в промежуточном диапазоне между алканами, а также аренами. Бензол и его гомологи, нафтено-ароматические углеводороды и многоядерная ароматика отличаются существенно более низкими значениями магнитной восприимчивости. Выявленные закономерности отражены на рис.1.

Таким образом, наиболее диамагнитными являются легкие фракции, состоящие в основном из парафино-нафтеновых углеводородов, служащих сырьем для выработки бензинов и дизельного топлива.

По мере перехода к керосиновым и масляным фракциям доля парафино-нафтеновых углеводородов в них существенно уменьшается, а содержание аренов повышается, что вызывает увеличение магнитной восприимчивости соответствующих фракций. Магнитная восприимчивость остатков нефти значительно больше, чем у легких фракций, что связано с увеличением доли содержания парамагнитных компонентов в соответствующих фракциях.

Таблица 1.

Магнитная восприимчивость углеводородов.

Углеводород	Эмпирическая формула	Число атомов углерода	Молекулярная масса, М	Молярная магнитная восприимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$	Магнитная восприимчивость, $-\chi = \chi_m/M, \cdot 10^9 \text{кг}^{-1}$
н-гексан	C ₆ H ₁₄	6	86	74,05	0,861
н-гептан	C ₇ H ₁₆	7	100	85,24	0,852
н-октан	C ₈ H ₁₈	8	114	96,47	0,846
н-нонан	C ₉ H ₂₀	9	128	108,13	0,845
н-декан	C ₁₀ H ₂₂	10	142	119,74	0,843
н-ундекан	C ₁₁ H ₂₄	11	156	131,84	0,845
циклогексан	C ₆ H ₁₂	6	84	66,09	0,787
метилциклогексан	C ₇ H ₁₄	7	98	78,91	0,805
этилциклогексан	C ₈ H ₁₆	8	112	91,09	0,813
изопропилциклогексан	C ₉ H ₁₈	9	126	102,65	0,815
трет-бутилциклогексан	C ₁₀ H ₂₀	10	140	115,09	0,822
бензол	C ₆ H ₆	6	84	54,85	0,653
толуол	C ₇ H ₈	7	98	65,46	0,668
этилбензол	C ₈ H ₁₀	8	112	77,37	0,691
н-пропилбензол	C ₉ H ₁₂	9	126	89,24	0,708
н-бутилбензол	C ₁₀ H ₁₄	10	140	100,79	0,720
1-фенил-2-метил бутан	C ₁₁ H ₁₆	11	154	113,53	0,737
гексаметилбензол	C ₁₂ H ₁₈	12	162	122,5	0,756
1-фенилгептан	C ₁₃ H ₂₀	13	176	134,41	0,764
нафталин	C ₁₀ H ₈	10	128	93,6	0,731
2-метилнафталин	C ₁₁ H ₁₀	11	142	102,6	0,723
1,6-диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂	12	156	113,3	0,726
дифенилметан	C ₁₃ H ₁₂	13	168	120	0,714
антрацен	C ₁₄ H ₁₀	14	178	127,6	0,717
пирен	C ₁₆ H ₁₀	16	202	145	0,718
хризен	C ₁₈ H ₁₂	18	228	160,7	0,705
трифенилметан	C ₁₉ H ₁₆	19	244	171,5	0,703
перилен	C ₂₀ H ₁₂	20	252	165	0,655

Таблица 2.

Некоторые физические константы углеводородов.

Углеводород	Температура кипения при 760 мм.рт.ст., °С	Температура кристаллизации, °С
н-гексан	68,74	-95,32
н-гептан	98,42	-90,60
н-октан	125,67	-56,80
н-нонан	150,80	-53,54
н-декан	174,12	-29,67
н-ундекан	195,89	-25,59
циклогексан	80,74	6,55
метилциклогексан	100,93	-126,57
этилциклогексан	131,78	-111,30
изопропилциклогексан	154,56	-89,39
трет-бутилциклогексан	171,59	-
бензол	80,10	5,52
толуол	110,63	-94,99
этилбензол	136,17	-94,95
н-пропилбензол	159,28	-99,50
н-бутилбензол	183,27	-87,97
1-фенил-2-метил бутан	192,37	-
гексаметилбензол	166,51	-
1-фенилгептан	118/12мм	-
нафталин	217,96	80,29
2-метилнафталин	241,05	34,58
1,6-диметилнафталин	265,60	-16,9
дифенилметан	264,27	25,24
антрацен	342,3	216,04
пирен	392	-
хризен	448	-
трифенилметан	359	92
перилен	400	273

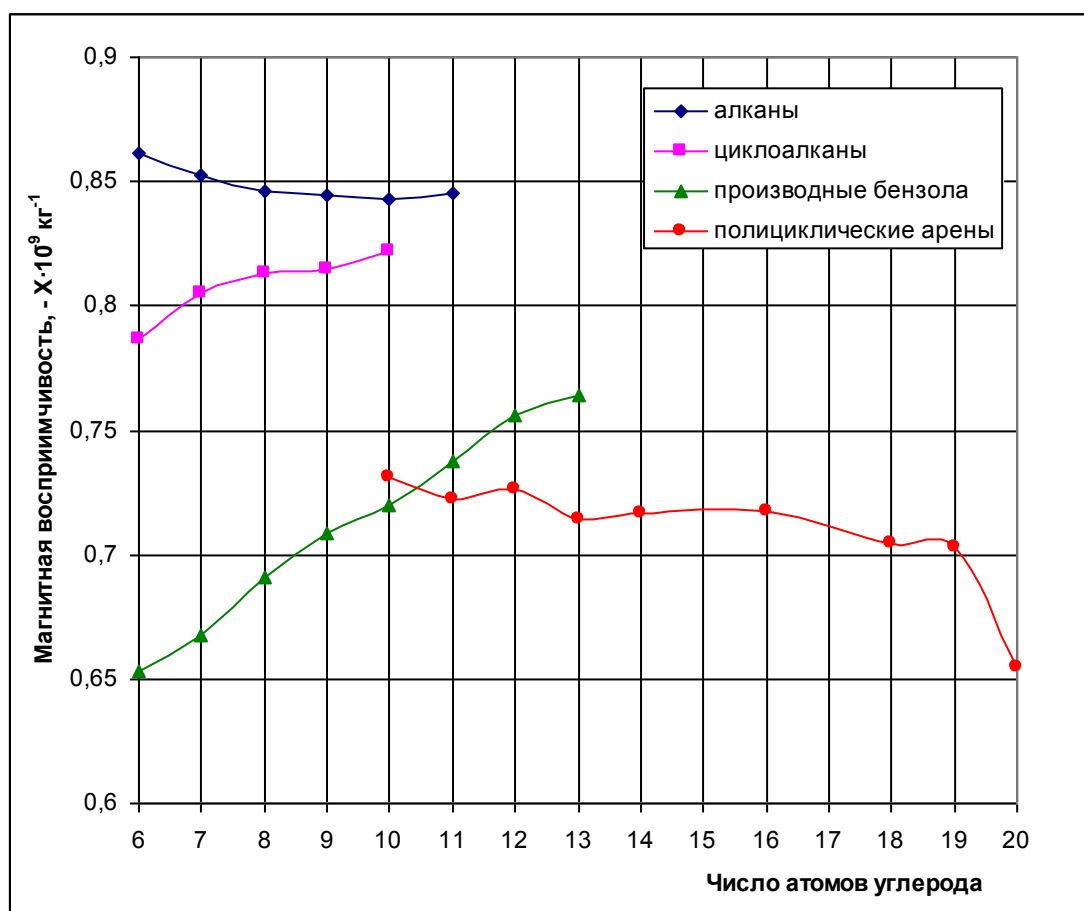


Рис.1. Особенности магнитной восприимчивости углеводородов в зависимости от их строения и числа атомов углерода.

Результаты воздействия магнитного поля на нефтяное сырье можно объяснить, рассмотрев некоторые аспекты строения нефтяных дисперсных систем [7]. Известно, что они во многом уподобляются классическим коллоидам, имеющим зарядовую организацию, когда построение оболочек осуществляется по принципу двойного электрического слоя. По аналогии с зарядовыми взаимодействиями можно представить спиновую организацию жидкости, где взаимодействия осуществляются за счет силы тяготения противоположных спинов. При воздействии внешнего постоянного магнитного поля происходит изменение парного взаимодействия с переориентацией молекул, содержащих неспаренный электрон, ориентированный в направлении поля, и изменение размера частиц в результате перераспределения углеводородов между внешними слоями дисперсных частиц (ассоциативных комбинаций) и дисперсионной средой.

Кинетическая энергия молекул также вносит вклад во внутреннюю энергию системы, способствуя перераспределению углеводородов между фазами. Дисперсные частицы как бы «раздеваются», уменьшаются в объеме. Часть углеводородов переходит из внешнего слоя в дисперсионную среду, увеличивая в ней тем самым количество наиболее легких компонентов и облегчая их переход в паровую фазу.

Согласно [8], существует глубокое влияние парамагнитных частиц на общую картину надмолекулярной организации нефтяных дисперсных систем. Парамагнетизм нефтепродуктов, оцениваемый числом парамагнитных центров (ПМЦ), изменяется от 10^{15} спин/г для бензиновой фракции до 10^{22} – для прокаленных коксов. Стабильными парамагнитными характеристиками обладают асфальтены или более концентрированные соединения, составляющие ядро частицы. Близлежащий к ядру слой молекул, преимущественно смол, является диамагнитным, однако именно эти молекулы являются потенциальным источником образования радикалов под влиянием внешних воздействий.

Таким образом, преобразования во внутренней организации НДС могут быть использованы для активации сырья в различных процессах, в частности, при фракционировании.

1.2. Влияние постоянного магнитного поля на показатели нефтяного сырья

Среди наиболее простых способов повышения эффективности многих технологических процессов нефтепереработки можно назвать воздействие постоянным магнитным полем [7]. Влияние такого воздействия на фракционный состав нефтяных остатков изучали на примере мазута и его смесей (с возрастающей плотностью и коксуемостью) с более тяжелым остатком (табл.3). Определение фракционного состава проводили с использованием вакуумной разгонки из колбы Мановяна.

Таблица 3.

Физико-химические характеристики различных нефтяных остатков.

Показатели	Образец №				
	1	2	3	4	5
Вязкость условная при 80°C, °ВУ	2,3	3,7	4,5	6,8	8,4
Зольность, % мас.	0,02	0,030	0,045	0,048	0,053
Содержание, %:					
механических примесей	0,02	0,041	0,055	0,063	0,078
серы	1,87	1,92	2,00	2,04	2,07
Температура, °С:					
вспышки в открытом тигле	177	222	228	231	237
застывания	28	27	26	28	29
Плотность при 20°C, кг/м ³	925	940	946	952	955
Коксуемость, % мас.	1,8	3,0	3,7	5,0	6,1

Перед началом опытов остаточный нефтепродукт нагревали до 100°C и на проточной установке подвергали воздействию постоянного магнитного поля с индукцией 0,225 Тл при линейной скорости потока 0,008 м/с.

В ходе исследований вакуумной перегонки остаточных нефтепродуктов выявлено, что после предварительной магнитной обработки для всех образцов существенно снижается температура начала кипения остатков – на 10-60 градусов. По мере утяжеления остатка наблюдается тенденция к увеличению выхода дистиллятов под воздействием магнитного поля. Так, глубина отбора фракции, выкипающей до 350°C, увеличилась в среднем на 1 - 2% об. для всех образцов.

Выход фракции до 400°C для образцов № 2 – 5 возрос на 3,1 – 6,4 % об. Наибольшая глубина отбора фракции до 450°C отмечена для образцов сырья № 4 – 5 (на 2,1 – 4,1 %), а самого тяжелого вакуумного дистиллята, выкипающего до 500°C – для образца №5 (на 3 %).

Таким образом, воздействие магнитным полем на нефтяные остатки перед началом перегонки позволяет увеличить глубину отбора дистиллятов от сырья. При равном отборе дистиллятных фракций температура процесса может быть снижена на 2 - 30°C в зависимости от типа остаточного нефтепродукта, что существенно уменьшает энергозатраты на проведение процесса вакуумной разгонки.

В работе [9] показана природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы. Отмечено, что НДС являются ковалентными жидкостями, в которых отсутствуют заряженные частицы, но возможно присутствие некоторого количества соединений, обладающих выраженным дипольным моментом, как например, азотсодержащие соединения.

Размеры дисперсных частиц изменяются в зависимости от природы НДС. Так, для прямогонных дистиллятных фракций средний размер частиц по данным электронной микроскопии составляет 0,2 – 100 нм, для очищенной масляной фракции – от 30 до 60 нм, для вакуумных дистиллятов – от десятков до сотен нанометров, для остаточных прямогонных нефтепродуктов – сотни нанометров.

Как показали экспериментальные исследования, воздействие магнитного поля на нефтяные остатки приводит к снижению размеров дисперсных частиц на 7 – 28 % (фотоколориметрический метод анализа). Исследование влияния параметров магнитной обработки на дисперсное состояние остаточных нефтепродуктов проводили в интервалах магнитной индукции от 0,150 до 0,225 Тл и скоростей потока от 0,003 до 0,5 м/с. Получены уравнения зависимости среднего диаметра дисперсных частиц (Y , нм) от магнитной индукции (X_1 , Тл) и скорости потока (X_2 , м/с) для следующих остатков:

$$\text{мазут:} \quad Y_M = 223 - 14 X_1 - 15 X_2 + 6 X_1 X_2, \quad (4)$$

$$\text{полугудрон:} \quad Y_{ПГ} = 243 - 18 X_1 - 3 X_2 - 6 X_1 X_2, \quad (5)$$

$$\text{гудрон:} \quad Y_G = 274 - 20 X_1 + 5 X_2 + 4 X_1 X_2, \quad (6)$$

Видно, что при утяжелении нефтяного остатка средний размер частиц дисперсной фазы исходных НДС увеличивается. Во всех случаях просматривается зависимость размера частиц от индукции магнитного поля (коэффициент при X_1): чем выше индукция, тем меньше размер частиц после обработки. Следует отметить, что роль магнитной индукции при утяжелении обрабатываемой НДС возрастает: наибольшее влияние повышение магнитной индукции оказывает на уменьшение среднего размера дисперсной фазы гудрона. Для наиболее легкого остатка увеличение скорости (коэффициент при X_2) оказывает положительное влияние, в то время как для тяжелых – отрицательное.

В [9] было изучено также влияние магнитного поля на поверхностное натяжение. При воздействии постоянным магнитным полем индукцией 0,225 Тл на различные нефтяные остатки (компаунды мазута и гудрона в разных соотношениях) наблюдали изменение поверхностного натяжения. Причем более заметно снижались значения поверхностного натяжения для наиболее тяжелых компаундов мазута и гудрона.

В процессе добычи, транспорта и хранения нефти возникает ряд проблем, решение которых требует глубокого понимания механизмов структурообразования. Снижение затрат на добычу и транспорт нефтей возможно через управление их реологическими характеристиками.

Наряду с многочисленными методами улучшения реологических свойств нефтяных систем и для борьбы с асфальто-смоло-парафиновыми отложениями в последние годы все более широкое применение находит метод магнитной обработки. Было исследовано [8] влияние постоянного магнитного поля на реологические свойства ряда парафинистых нефтей (ПН) ряда месторождений Западной Сибири (доля парафиновых углеводородов от 3 до 24 мас.%). Магнитная обработка (МО) проводилась при помощи лабораторного магнитоактиватора, в котором используются семь кольцевых магнитов, позволяющих получать не менее шести магнитных зон с чередующимися направлениями радиального поля. Применение

композиционных магнитотвердых материалов на основе сплавов редкоземельных металлов Fe-Nd-B обеспечивает амплитуду магнитной индукции до 0,6-0,8 Тл.

Влияние постоянного магнитного поля на процессы структурообразования в нефтяных системах оценивали по изменению величины энергии активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$, рассчитанных по кривым зависимости вязкости от температуры (диапазон температур 20-60°C).

Исследования влияния МО на реологические и парамагнитные свойства 16-ти парафинистых нефтей с различным содержанием парафинистых углеводородов ($УВ_{\text{пар}}$) и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) представлены в табл. 4. Нефти Чкаловского, Уренгойского, Черталинского и Северо-Останинского месторождений (группа А) являются высокопарафинистыми с содержанием парафинистых углеводородов более 16% и незначительным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

После магнитной обработки в высокопарафинистых нефтях с малым содержанием САК процессы структурообразования протекают в надмолекулярной структуре и сопровождаются разрушением или образованием кристаллической решетки парафинистых углеводородов. При этом наблюдается значительное снижение предельного напряжения сдвига τ_c (например, для Северо-Останинской нефти – на 50%) и менее значительное – вязкости и энергии активации (от 5 до 15%).

С увеличением массовой доли САК в исследуемых ВПН может наблюдаться как положительный (группа Б), так и отрицательный эффект МО (группа В). ВПН этих групп содержат значительное количество $УВ_{\text{пар}}$, но существенно различаются по содержанию кислых и нейтральных смол. Так, для ВПН группы Б это соотношение составляет >1 , а для ВПН группы В ≤ 1 .

Таблица 4.

**Физико-химические, парамагнитные и реологические
характеристики нефтей.**

Нефть	Мас. доля в нефти, %		ПМЦ, 10^{17} , сп/г	τ_c , Па		$E_{акт}$, кДж/моль	
	УВ _{пар}	САК		Исх	МО	Исх	МО
Группа А							
Чкаловская	24,8	1,9	0,08	94,5	65,2	59,3	53,9
Уренгойская	17,0	2,3	Нет	163,0	260,8	55,8	49,9
Черталинская	16,3	3,0	Нет	260,8	202,1	52,0	49,5
С.-Останинская	16,0	4,1	0,54	123,9	81,5	36,6	32,2
Группа Б							
Урманская-1	13,2	11,1	32,8	29,5	28,0	23,2	20,4
Широтная	10,5	15,6	22,1	29,3	13,0	18,2	16,4
Соболинская	8,4	8,1	44,7	91,3	19,6	23,8	19,0
Останинская	8,2	15,2	51,7	97,8	68,5	33,4	21,3
Группа В							
Урманская-2	10,3	8,8	7,6	32,6	95,6	17,2	34,9
Ю.-Табаганская	9,2	14,1	10,0	13,0	16,3	21,7	24,3
Черемшинская	7,8	19,6	87,1	16,3	29,3	7,7	11,7
С.-Калиновая	7,1	19,1	80,1	16,3	71,7	10,1	13,5
Группа Г							
Калиновая	6,4	16,4	38,8	52,2	22,8	28,5	22,8
Самотлорская	6,2	19,6	9,3	32,6	3,3	12,6	7,0
Герасимовская	5,1	9,3	27,2	21,2	4,9	22,9	18,2
Урьевская	4,2	20,3	44,0	27,7	26,1	15,7	11,5

Для парафинистых нефтей (группа Г) с содержанием УВ_{пар} от 2 до 6% и смол более 5% после МО характерно снижение реологических свойств. В общем случае можно говорить о положительном влиянии МО на ПН. При

этом исключение составляют нефти с повышенным содержанием слабополярных (нейтральных) гетероатомных соединений нефти.

Наложение на структурированную нефтяную систему, содержащую $УВ_{\text{пар}}$ и САК, знакопеременного магнитного поля приводит к разрушению кристаллической структуры парафинистых углеводородов. Роль САК заключается в том, что они являются природными ПАВ, их присутствие в нефтяной дисперсной системе приводит к значительному ослаблению силы коагуляционного сцепления. САК препятствуют образованию ассоциатов, увеличивают глубину и скорость разрушения объемной структурной сетки, и кристаллы парафина остаются в подвижном состоянии в интермицеллярной форме.

Парамагнетизм парафинистых нефтей обуславливается наличием в них концентрирующихся в САК свободных стабильных радикалов и различных комплексных соединений четырехвалентного ванадия. По данным табл. 4 в высокопарафинистых нефтях при незначительном содержании асфальтенов и смол количество постоянных магнитных центров (ПМЦ), как правило, минимально, и напротив, чем больше САК, тем выше парамагнетизм нефти. В парафинистых нефтях с ростом энергии активации вязкого течения содержание парамагнитных молекул падает, т.е. нефти с максимальным значением энергии активации характеризуются минимальным содержанием ПМЦ.

В общем случае, парамагнетизм нефти изменяется в результате МО первоначально на ~10-20%. Более существенные изменения ПМЦ (на 20-50%) после МО наблюдаются с течением времени.

Особенности реологического поведения парафинистых нефтей в постоянном магнитном поле определяются содержанием в них парафиновых углеводородов, смол и асфальтенов. Изменение после магнитной обработки реологических и парамагнитных свойств нефтей свидетельствует о происходящих в нефтяной дисперсной системе структурных преобразованиях, особую роль в которых играют смолистые компоненты

нефти. Для парафинистых нефтей с повышенным содержанием нейтральных смол при воздействии магнитного поля отмечено увеличение основных реологических параметров, а для парафинистых нефтей с повышенным содержанием кислых смол - их снижение. Высокая активность в магнитном поле кислых смол, в структуре которых присутствуют полярные соединения, объясняется образованием дополнительных ассоциативных центров, препятствующих образованию объемной структурной сетки парафиновых углеводородов. Частичная поляризация после магнитной обработки нейтральных смолистых компонентов ведет к взаимодействию ассоциатов с образованием новых более крупных структур и увеличению вязкости. Постоянное магнитное поле существенно влияет на динамику протекающих в нефтяных дисперсных системах процессов диссоциации и ассоциации, вызывая глубокие структурные превращения.

В [10] были изучены парамагнитные характеристики остаточных продуктов перегонки газоконденсата и нефти: зарегистрированное количество ПМЦ изменялось от $6 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18}$ спин/г в зависимости от природы нефтепродукта.

Отмечено, что при увеличении скорости потока концентрация ПМЦ уменьшается, в то время как повышение магнитной индукции и повторное воздействие полем приводит к возрастанию количества ПМЦ. Аналогичные закономерности наблюдались и для других остатков. Для всех образцов наибольший эффект от магнитного воздействия в генерации ПМЦ наблюдали при наименьшей скорости потока: увеличение парамагнитной активности составляло 38 – 57 %. Представляют интерес данные, полученные при изучении нефтяных остатков, находящихся в движении и в покое (без магнитной обработки). После перекачивания нефтяных остатков по установке (в отсутствии магнитного поля) по мере увеличения скорости потока наблюдалось увеличение концентрации парамагнитных центров на 5 – 15 %, причем в большей степени – для более тяжелых остатков. Снижение количества ПМЦ в нефтяных остатках через несколько часов после

воздействия магнитным полем объясняется процессом рекомбинации радикалов.

Одной из характерных особенностей воздействия магнитного поля на НДС является обратимость многих эффектов, им вызываемых. «Магнитная память» или время релаксации зависят от многих факторов, таких как: природа НДС, температура, гидродинамический режим потока, величина магнитной индукции и др. Результаты прямых измерений времени спин-решеточной релаксации (ССР) молекул углеводорода образца нефти в зависимости от времени, прошедшего после магнитной обработки, показали тенденцию с сравнительно быстрому сокращению времени СРР в течение первого часа после магнитной обработки и медленной возвращение их к исходному равновесному состоянию. Причем в течение восьми часов наблюдения усредненные значения времени СРР не достигали равновесного состояния, т.е. сохранялся эффект воздействия магнитного поля. Подобное поведение НДС отмечено и для вязкостных характеристик.

Исследования реологических свойств нефтей до и после магнитной обработки позволили сделать вывод о том, что в зависимости от состава нефти «память» об уменьшении вязкости сохраняется от 30 мин до 2 ч. Окисляемость нефти после магнитной обработки сохранялась высокой до 6 часов. Полученные данные показывают, что уровень снижения размеров частиц НДС после магнитной обработке сохраняется в течение 2 – 4 ч. Анализ парамагнитных спектров, снятых через 2 ч с образцов нефтяных остатков, подвергшихся магнитной обработке, показал некоторое уменьшение количества ПМЦ и только через 16 ч парамагнитная активность приблизилась к исходному значению.

Отмеченные изменения дисперсных, реологических и парамагнитных характеристик НДС, вызванные воздействием постоянного магнитного поля, обусловлены перераспределением сил межмолекулярного взаимодействия, ответственных за образование надмолекулярных структур. Энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов дисперсной среды и

ассоциатов дисперсной фазы характеризуется низкими значениями: 1-15 кДж/моль, в то время как внутри ассоциата энергия связи может быть сравнима с энергией разрыва связи С–С.

Все это дает основание полагать, что энергетически слабые внешние воздействия способны оказывать заметное влияние на состояние НДС как на уровне межмолекулярного взаимодействия, так и на уровне внутримолекулярных преобразований. Они способны приводить к гомолитической диссоциации гетеросоединений и углеводов, имеющих низкую энергию связей, в особенности диамагнитных молекул смол (при этом возникают новые радикалы), к деформации и распаду водородных связей. В условиях динамического воздействия магнитного поля (при пересечении магнитного поля потоком жидкости) энергия перекачивания жидкости, возможно, является некоторым добавочным источником изменения изобарно-изотермического потенциала.

1.3. Влияние переменного магнитного поля в аппарате свихревым слоем на характеристики нефтяного сырья

В исследованиях Астраханского стабильного конденсата (кипит в интервале 254-550°C) был использован аппарат вихревого слоя (АВС) [11]. На обрабатываемый в этом аппарате нефтепродукт в течение 10 - 30с влияет ряд факторов – механическое воздействие, магнитострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие и др. Рабочим телом АВС служат ферромагнитные элементы (иголки) из углеродистой стали, движущиеся под влиянием вращающегося магнитного поля с большой скоростью. Под воздействием перечисленных факторов в аппарате с вихревым слоем нефтепродукт меняет свои свойства в зависимости от температуры. При температуре более 110°C плотность образцов возрастает и при 330°C ее значение составляет 941,5 кг/м³ (у исходного образца 939,0кг/м³). При этом наблюдался рост концентрации асфальтенов в образцах газоконденсатного

мазута с увеличением температуры обработки в аппарате вихревого слоя. Так, содержание асфальтенов в исходном мазуте составило 2,05 мас.%, в обработанном при 90°С в течение 30 с – 2,45 мас.%.

Дальнейшее увеличение температуры обработки мазутов в АВС приводит к резкому увеличению концентрации асфальтенов. Например, при 330°С их содержание составило 13.7 мас. %, что почти в 7 раз больше, чем в исходном мазуте. Очевидно, увеличение содержания асфальтенов связано с протеканием в АВС термодеструктивных процессов, где наряду с реакциями разложения идут реакции конденсации и уплотнения. Возможно, сказывается и присутствие в осадках железа, образующегося при интенсивном трении ферромагнитных элементов в АВС, способного образовывать комплексные соединения с полярными компонентами мазута, имитирующие асфальтены.

Таблица 5.

Групповой состав мазутов астраханского конденсата, прошедших обработку в АВС.

Продукты термообразования, мас.%	Исходный мазут	Температура обработки, °С					
		30	90	140	180	220	300
Углеводороды							
парафино-нафтяные	39,1	38,9	37,1	35,8	31,7	29,2	25,3
моноциклоароматические	21,5	20,3	19,9	19,6	18,4	17,6	21,4
бициклоароматические	21,0	21,4	19,1	19,2	19,1	16,7	15,9
полициклоароматические	2,9	2,1	5,1	5,4	6,4	7,8	6,8
Сумма углеводородов	84,5	82,7	81,2	80,0	75,6	71,3	67,5
Смолы толуольные	1,7	4,3	5,4	4,3	5,6	4,2	7,0
Смолы спиртотолуольные	10,6	10,2	10,3	12,2	13,7	11,8	12,5
Сумма смол	12,3	14,5	15,7	16,5	19,3	16,0	19,5
Асфальтены	2,1	2,8	3,1	3,5	5,1	9,7	13,0
САВ (смолы+асфальтены)	14,4	17,3	18,8	20,0	24,4	25,7	32,5

Чтобы выяснить влияние электромагнитной обработки на структурные превращения мазута, был определен групповой химический состав мазута до и после обработки при различных температурах в АВС (табл. 5).

Как видно из данных, обработка мазута при 30°C приводит к незначительным структурным изменениям, что, очевидно, связано с разрушением структуры под влиянием энергии вихревого слоя ферромагнитных иглонок и перегруппировкой компонентов под действием электромагнитного поля.

Дальнейшее повышение температуры до 90°C приводит уже к более заметным изменениям в групповом химическом составе мазутов, о чем свидетельствует уменьшение содержания масел на 4,6 мас. %. Как видно из данных, рост температуры приводит к значительным изменениям в структуре мазута, она становится более структурированной вследствие увеличения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов. Так, если в исходном мазуте концентрация САК составляла 14,4 мас. %, то обработка при 30°C приводит к увеличению содержания САК до 17,3%, а 330°C – уже до 32,5%.

Видно, что увеличение содержания САК в образцах происходит за счет уменьшения концентрации парафино-нафтеновых, моно- и бицикло-ароматических углеводородов. Однако столь существенные изменения в групповом химическом составе мазутов нельзя объяснить лишь структурными изменениями, вероятно, вышеназванные углеводороды сами претерпевают химические превращения под воздействием вихревого слоя ферромагнитных элементов, образованного переменным электромагнитным полем.

Как показали исследования данных ИК-спектрометрии и ЯМР-спектров, при 280°C протекают реакции превращения парафиновых углеводородов, доказательством чего служит появление полосы валентных колебаний двойной связи - 640 см^{-1} ; при этом ослабевают сигналы полос поглощения характеристических колебаний CH_2 -групп в свободных парафиновых цепях - 720 см^{-1} , CH в CH_3 - и CH_2 -группах - 2956, 2930, 2870,

2869, 1460, 1380 см^{-1} , усиливается характеристический триплет 875, 815, 760 см^{-1} и полоса 1610 см^{-1} , что, в свою очередь, свидетельствует об увеличении концентрации ароматических структур.

Полученные спектры ^1H ЯМР мазутов исходного и модифицированного в АВС при 330 $^{\circ}\text{C}$ свидетельствуют об уменьшении сигналов протонов: CH -, CH_2 -, CH_3 -групп, находящихся в α -положениях к ароматическим ядрам; в области β -метиленовых и метановых протонов, удаленных от ароматических ядер, а также групп CH_3 в β -положении к ароматическим ядрам и протонов метильных групп, более удаленных от ароматических ядер (γ -область). Уменьшение сигналов протонов в указанных областях свидетельствует о снижении общей доли парафино-нафтеновых структур в модифицированном мазуте.

Таблица 6.

Фракционный состав модифицированных в АВС мазутов

Фракции, $^{\circ}\text{C}$	Выход мазутов, прошедших электрообработку в АВС при различных температурах, об. %									
	Исх.	30	90	110	140	180	220	280	300	330
НК	254 $^{\circ}\text{C}$	252 $^{\circ}\text{C}$	248 $^{\circ}\text{C}$	237 $^{\circ}\text{C}$	240 $^{\circ}\text{C}$	256 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	248 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	242 $^{\circ}\text{C}$
НК-350	17,0	17,0	18,0	18,5	18,0	17,5	18,0	18,0	18,5	18,5
350-400	32,5	30,0	24,0	20,5	20,0	19,5	17,0	22,0	22,0	22,5
400-450	20,5	21,0	24,0	26,0	26,0	26,0	30,0	26,0	27,5	28,0
450-500	18,5	17,0	16,0	15,0	16,0	16,0	13,0	13,0	13,0	14,0
500-550	11,5	10,0	11,5	12,0	11,5	12,0	12,5	12,0	-	-
>550	-	5,0	6,5	8,0	8,5	9,0	9,5	9,0	-	-

Таким образом, существенные структурные и химические изменения в составе мазутов при их обработке в АВС наблюдаются при повышенных температурах, когда под влиянием деструктивных процессов идет разложение парафиновых углеводородов и образование смолисто-асфальтеновых веществ.

Для правильной оценки происходящих изменений в составе и свойствах модифицированных мазутов необходимо знание их фракционного состава по температурам кипения. В табл. 6 представлены данные по составу мазутов, прошедших электромагнитную обработку в течение 30с при температурах 30, 90, 110, 140, 180, 220, 300 и 330°С.

Из приведенных данных видно, что температура начала кипения мазута понижается при невысоких значениях температуры в АВС и при 110°С составляет 237°С против 254°С исходного мазута, что, очевидно, связано с разрушение и перегруппировкой компонентов мазута под действием электромагнитного поля. Дальнейшее повышение температуры обработки мазутов приводит к некоторому повышению температуры начала кипения, что хорошо согласуется с данными группового состава (табл. 5) – уменьшается доля парафино-нафтеновых соединений и возрастает доля асфальтенов.

Влияние электромагнитного поля АВС на состав и структуру мазута без кавитационного перемешивания с помощью ферромагнитных элементов приведено в табл. 6, где показано изменение группового химического состава мазута, прошедшего обработку при 180°С в течение 25 с.

Как видно из приведенных данных, групповой состав мазута, прошедшего обработку в аппарате без иголок, резко отличается от состава исходного мазута и мазута, прошедшего обработку с иголками. В случае с последним, наблюдается увеличение содержания масел до 94,7 мас. % против 81,8 и 74,2% (образцы 1 и 2) соответственно, для образцов исходного мазута и мазута, прошедшего обработку с иголками. Увеличение концентрации масел в мазуте (образец 3) происходит вследствие резкого уменьшения смол, концентрация которых уменьшилась по сравнению с исходным мазутом почти в 8 раз.

Таким образом, интенсивное перемешивание с помощью ферромагнитных элементов способствует как разрушению исходной структуры мазута, так и дополнительно процессам крекинга рекомбинации

радикалов. Воздействие магнитного поля в этих условиях способствует ориентации полярных молекул относительно друг друга и образованию более устойчивой структуры.

Таблица 7.

Компонентный состав мазутов, обработанных в АВС, мас.%

Наименование	Мазут газоконденсатный		
	исходный	обработанный при 180°С	
		с элементами	без элементов
Углеводороды парафино-нафтеновые	39,2	32,8	43,3
моноциклоароматические	20,5	19,4	27,8
бициклоароматические	21,2	10,2	12,2
полициклоароматические	4,2	11,8	11,4
Сумма углеводородов	81,8	74,2	94,7
Смолы толуольные	10,0	11,5	1,0
Смолы спиртоугольные	8,0	9,1	1,3
Сумма смол	18,0	20,6	2,3
Асфальтены	0,2	5,2	3,0
САВ (смолы+асфальтены)	18,2	25,8	5,3

Наложение магнитного поля без перемешивания в течении 25 с приводит, по-видимому, к взаимокompенсации дипольных моментов полярных групп компонентов мазута, вследствие чего они проявляют себя как масляные компоненты, а не как смолы.

Таким образом, была проведена электромагнитная обработка остаточного компонента Астраханского стабильного конденсата в аппарате вихревого слоя при 30-330°С и продолжительности 10-30 с, что позволило получить качественно новые продукты, характеризующиеся повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ.

При электромагнитной обработке высокопарафинистого мазута в аппарате вихревого слоя происходит одновременно разрушение существующей дисперсной структуры мазута и частично крекинг

(деалкилирование) за счет создания вихревого слоя ферромагнитных частиц, и необратимое упорядочение под действием магнитного поля его полярных компонентов, формирующих новую структуру.

Глубина деструктивных и структурных преобразований в мазуте зависит от температуры обработки в АВС, и с ее повышением (выше 180°С) заметно возрастает роль механодеструктивных процессов.

1.4. Особенности аппаратов с вихревым слоем

Одним из методов интенсификации технологических процессов является обработка в вихревом слое ферромагнитных частиц, который создается путем воздействия на них вращающегося электромагнитного поля [1].

Разработанные в последние годы новые аппараты, использующие принцип вихревого слоя, позволяют интенсифицировать целый ряд технологических процессов за счет комплексного воздействия на обрабатываемые вещества интенсивного перемешивания и диспергирования, акустической и электромагнитной обработки, трения, высоких локальных давлений, электролиза.

В отличие от широко и давно применяемой химической аппаратуры с мешалками аппараты с вихревым слоем ферромагнитных частиц зачастую невозможно рассматривать в отрыве от технологического процесса.

В основу классификации процессов, которые можно осуществить в вихревом слое, может быть положен конечный результат обработки. По этому принципу процессы могут быть разделены на следующие: 1) перемешивание жидкостей и газов; 2) перемешивание твердых сыпучих материалов; 3) сухое измельчение твердых веществ; 4) измельчение твердых веществ в жидких дисперсионных средах; 5) активация поверхности частиц твердых веществ; 6) осуществление химических реакций; 7) изменение физических и химических свойств веществ. Однако такая классификация

носит условный характер, поскольку в большинстве случаев все или многие из перечисленных процессов имеют место одновременно.

Если ферромагнитные неравноосные частицы поместить во вращающееся электромагнитное поле достаточной напряженности, то они приходят в сложное, на первый взгляд хаотическое движение, создавая своеобразный вихревой слой.

В отличие от псевдооживленного слоя, полученного путем воздействия на твердые частицы потока жидкости или газа, вихревой слой ферромагнитных частиц может быть создан как при давлении, так и в вакууме, в жидкой, газообразной или гетерогенной среде.

Для практического использования вихревого слоя ферромагнитных частиц последние, как правило, помещают в рабочую камеру, вокруг которой располагают устройство, создающее в рабочей зоне этой камеры вращающееся электромагнитное поле. Характер движения ферромагнитных частиц зависит от многих факторов

Если ферромагнитные частицы намагничены до насыщения, то их можно рассматривать как элементарные магниты или магнитные диполи. При этом на каждую частицу действует целый комплекс сил и моментов: $M_{вр}$ – вращающий момент, вызванный воздействием на частицу равномерного вращающегося магнитного поля; ΣF_i , ΣM_i – сумма сил и сумма моментов, обусловленных воздействием на частицу магнитных полей других ферромагнитных частиц, находящихся в непосредственной близости от рассматриваемой; $F_{уд}$, $M_{уд}$ — сила и момент, действующие на частицу со стороны другой частицы во время их соударения; $F_{тр}$, $M_{тр}$ — сила и момент трения между частицами или между частицей и стенкой реактора; F_d , M_d — сила сопротивления и демпфирующий момент, вызванные воздействием внешней среды на движущуюся частицу; G — сила тяжести частицы; — центробежная сила инерции; F_k — сила Кориолиса.

Под действием рассмотренных ранее сил и моментов ферромагнитные частицы в вихревом слое совершают сложное движение — поступательное с

частым и резким изменением скорости и направления и вращательное с переменной угловой скоростью.

Эксперименты показали [12, 13], что движение ферромагнитных частиц начинается при достижении индукции в рабочей камере не менее 0,08 Тл. Характер движения частиц зависит от многих факторов — скорости вращения и напряженности магнитного поля, создаваемого индуктором, массы, формы, размеров и магнитных свойств частиц, вязкости среды и др. Мелкие частицы, например опилки, намагничиваясь, притягиваются друг к другу и образует цепочки, вытянутые в направлении вектора напряженности магнитного поля и вращающиеся за полем вокруг общей оси. Ввиду неуравновешенности слоя цепочки существуют доли секунды, разрушаясь при столкновении друг с другом и группируясь вновь. Крупные цилиндрические частицы, как правило, цепочек не образуют, каждая из них движется отдельно от других.

На рис. 2 показана траектория движения центра тяжести одной частицы за 0,5 с, определенная путем скоростной киносъемки [1].

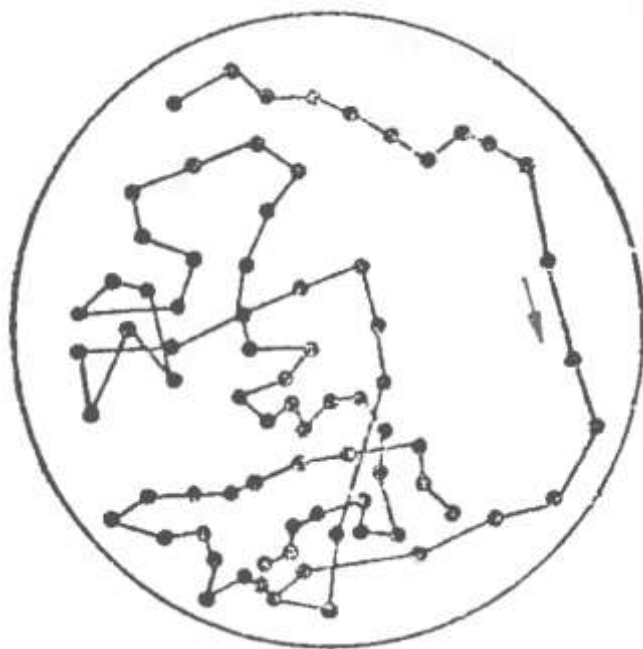


Рис.2. Траектория движения стальной сферической частицы в вихревом слое за 0,5 с.

Статистическая обработка большого количества экспериментальных данных позволила выявить, что радиальная и тангенциальная составляющие скорости движения ферромагнитной частицы подчинены нормальному закону распределения. Направление вектора радиальной составляющей скорости частицы равновероятно, тангенциальная составляющая скорости преимущественно направлена в сторону вращения поля, т. е. имеет место вращение всего слоя и целом.

Движение ферромагнитных частиц в вихревом слое возможно только до определенной степени заполнения рабочей зоны камеры этими частицами, при которой все частицы одновременно прекращают движение, образуя ряд параллельно расположенных дисков.

Критерием оценки условий прекращения движения ферромагнитных частиц может служить критический коэффициент заполнения рабочего объема камеры этими частицами $K_{кр}$ [14], который равен отношению максимально возможного объема ферромагнитных частиц в вихревом слое (при котором последний еще существует) к объему рабочей зоны камеры.

Эксперименты показывают, что в общем случае $K_{кр}$ зависит от многих факторов:

$$K_{кр}=f(\chi, l/d, V, \omega, \eta, \rho, H, \rho_ч, I_z \dots) \quad (7)$$

где χ — магнитная восприимчивость материала частиц; l/d — параметрический критерий подобия (здесь l — длина, d — диаметр частицы); V — объем отдельной частицы; ω — угловая скорость вращения магнитного поля; H — напряженность магнитного поля; η — вязкость среды; ρ — плотность среды, $\rho_ч$ — плотность материала частиц; I_z — момент инерции частицы.

Найти аналитическое выражение такой зависимости весьма затруднительно, так как большинство перечисленных параметров взаимно связаны и обусловлены друг другом.

С целью упрощения этого выражения принимают, что

$$K_{кр} = \frac{V_{ч}}{V_{к}} \quad (8)$$

Здесь $V_{ч}$ — суммарный объем всех ферромагнитных частиц, при котором они прекращают движение; $V_{к}$ — внутренний объем камеры, находящейся в зоне действия вращающегося магнитного поля.

Из конструктивных и других соображений такие факторы, как материал частицы и реакционной емкости, напряженность магнитного поля, скорость его вращения и другие, принимают строго определенными. Тогда практическое значение имеют зависимости $K_{кр}$ от параметрического критерия подобия частиц, их объема и динамической вязкости среды.

На рис. 3 - 5 приведены зависимости $K_{кр}$ частиц никеля и углеродистой стали от l/d и V для вихревого слоя в средах различной вязкости. Из них следует, что для каждого диаметра частиц существует такое соотношение l/d , при котором $K_{кр}$ имеет максимальное значение. При этом с уменьшением диаметра частиц значение $K_{кр}$ возрастает для сред с меньшей динамической вязкостью. С увеличением вязкости среды до 0,038 Па·с $K_{кр}$ для всех диаметров частиц практически одинаков, а в более вязких средах $K_{кр}$ возрастает с увеличением диаметра частиц.

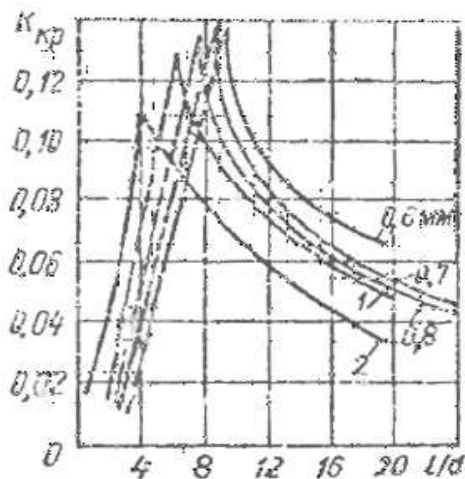


Рис. 3. Зависимость $K_{кр}$ от соотношения l/d частиц никеля в воздухе для различных диаметров частиц.

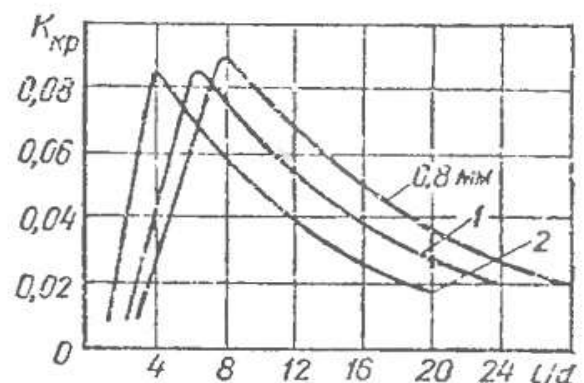


Рис. 4. Зависимость $K_{кр}$ от l/d частиц никеля в среде с вязкостью 0,038 Па·с для различных диаметров частиц.

Кривые, представленные на рис. 3—5, могут быть описаны с помощью интерполяционных формул Лагранжа вида

$$F(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \quad (9)$$

Например, кривая, представляющая зависимость $K_{кр}$ от l/d в воздухе для никелевых частиц диаметром 2 мм, может быть описана следующим образом: в области $0 \leq K_{кр} \leq K_{кр}^{МАКС}$

$$K_{кр} = -0,022 + 0,032 l/d \quad (10)$$

вне этой области

$$K_{кр} = 14,201 - 0,942 l/d + 0,020 (l/d)^2 \quad (11)$$

Пользуясь приведенными выражениями, можно найти $K_{кр}$ для любой длины частиц, применяемых для ведения того или иного процесса в аппарате.

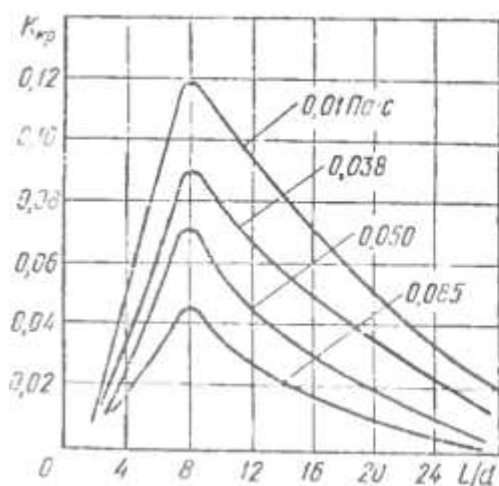


Рис. 5. Зависимость от $K_{кр}$ от l/d частиц никеля диаметром 0,8 мм в средах с различной вязкостью.

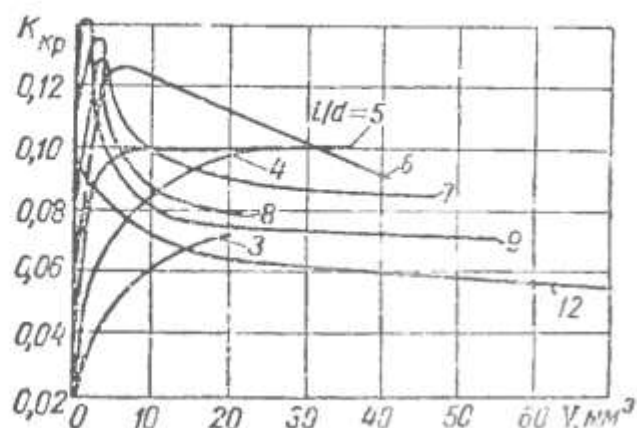


Рис. 6. Зависимость $K_{кр}$ в воздухе от объема частиц никеля при различных значениях l/d .

На рис. 6 приведена графическая зависимость $K_{кр}$ от объема ферромагнитных частиц при равных значениях l/d . Из рисунка видно, что существует область значений объема ферромагнитных частиц ($0 \leq V \leq 20$ мм³), в которой величина $K_{кр}$ резко зависит от объема частиц, причем для каждого значения l/d имеется объем, при котором $K_{кр} = K_{кр}^{МАКС}$. Значительный

интерес представляют данные, приведенные на рис. 7, из которых следует, что в интервале значений l/d от 8 до 16 (для частиц никеля диаметром 1 мм) $K_{кр}$ в воде значительно выше, чем в воздухе, что противоречит общей тенденции. Позднее было установлено, что при добавлении в воду, например, 2% дисперсной целлюлозы $K_{кр}$ возрастает еще на 15—20%. Объяснения этому явлению пока не найдено.

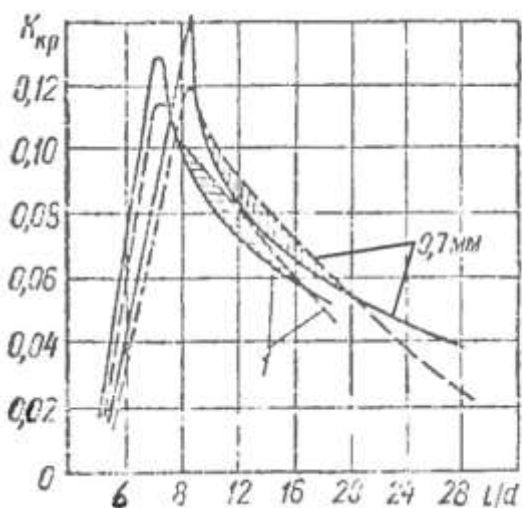


Рис. 7. Зависимость $K_{кр}$ от l/d соотношения частиц никеля в воздухе (сплошная линия) и в воде (штриховая линия) для различных диаметров частиц.

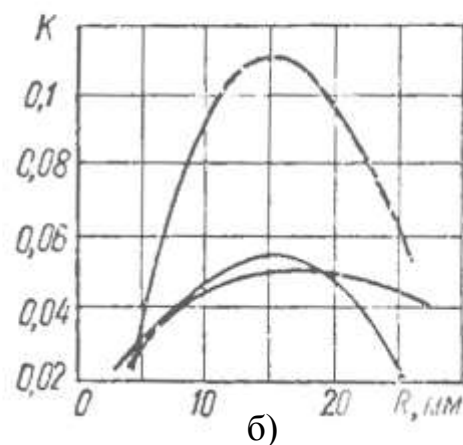
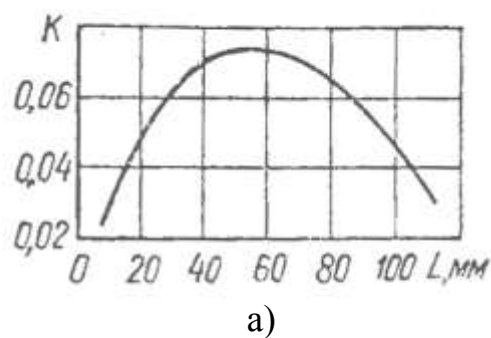


Рис. 8. Распределение плотности вихревого слоя частиц никеля диаметром 1 мм и длиной 10 мм: а - по длине рабочей зоны; б - по диаметру рабочей зоны.

Исследованиями установлено, что плотность ферромагнитных частиц в вихревом слое неравномерна как по длине, так и по диаметру рабочей зоны. Для примера на рис. 8 показаны кривые распределения плотности вихревого

слоя частиц никеля диаметром 1 мм и длиной 10 мм по длине L и диаметру 2R рабочей зоны. Как видно из рисунка, максимальная плотность вихревого слоя наблюдается в центральной части рабочей зоны, т.е. на половине длины расточки индуктора. К краям расточки плотность слоя уменьшается. Кривые по форме аналогичны кривым изменения магнитной индукции по длине индуктора, чем и может быть объяснено уменьшение плотности слоя.

1.5. Магнитные поля вихревого слоя [1]

Вокруг ферромагнитной частицы в вихревом слое возникают локальные электромагнитные поля, которые в основном определяют структуру магнитного поля в рабочей камере. Величина амплитуды и частота этих полей зависят от многих факторов, геометрии, материала, скорости, количества и характера движения ферромагнитных частиц.

Если рассматривать магнитное поле в любой точке рабочего объема при работающем вихревом слое, то локальные магнитные поля в ней, созданные воздействием поля ферромагнитных частиц, носят импульсный характер.

Частотные и амплитудные характеристики электромагнитных полей вихревого слоя были исследованы с помощью датчика, представляющего собой две плоские катушки индуктивности, включенные таким образом, что ЭДС, индуцированные в них от основной гармонической внешнего поля, были направлены встречно и компенсировали друг друга. В результате этого были измерены значения ЭДС только от локальных магнитных полей, вызванных движением ферромагнитных частиц. Размер датчика был соизмерим с размером ферромагнитной частицы. Амплитудное значение k-й гармонической ЭДС, индуцированной в датчике, может быть определено из выражения

$$E_{m(k)} = \frac{E_{u3M}}{A_{u3M}} (A_{u3M} - A_n) \sqrt{2}, \quad (12)$$

где $E_{m(k)}$, — амплитуда k -й гармонической; $E_{изм}$ —напряжение на выходе звукового генератора, измеренное вольтметром;

$A_{изм}$ — амплитуда напряжения, на осциллографе от звукового генератора, мм; $A_{п}$ — амплитуда помех, мм. Величина индукции определяется выражением

$$B = \frac{E_{m(k)}}{4,44 \sqrt{2} f S W}, \quad (13)$$

где f — частота, Гц; S — площадь измерительной катушки датчика, м²; W — число витков в измерительной катушке.

В ходе экспериментальных исследований выявлено, что в вихревом слое зарегистрирован широкий и непрерывный спектр частот, отличающихся по интенсивности. При этом существует такая плотность вихревого слоя, при которой ЭДС обладает максимальным значением. Максимальная величина ЭДС соответствует загрузке в рабочую емкость аппарата ферромагнитных частиц в количестве, равном $(0,6—0,85)K_{кр}$. Этот максимум с увеличением частоты менее выражен.

Отношение l/d также оказывает существенное влияние на амплитуду ЭДС. При этом в области $l/d = 12 - 18$ амплитуда достигает максимальной величины для всего диапазона частот.

Проверка полученных результатов для другого материала (сталь сварочная 08Г2С) ферромагнитных частиц подтверждает, что выявленные закономерности характерны для ферромагнитных частиц, изготовленных из другого материала. Диаметр ферромагнитных частиц также не изменяет этих закономерностей.

Таким образом установлено, что амплитуда и частота ЭДС, характеризующая изменения локальных электромагнитных полей (а следовательно, динамику вихревого слоя), зависит в основном от плотности вихревого слоя и соотношения l/d . Поскольку электромагнитные поля могут оказывать существенное влияние на различные физические и химические

процессы в вихревом слое, то приведенные зависимости должны учитываться и в каждом конкретном случае.

Совершая механические, а также магнитоострикционные колебания (из-за отставания в своем движении от движения магнитного поля и вследствие магнитоупругого эффекта при ударах), каждая ферромагнитная частица является источником акустических волн в среде, в которой образован вихревой слой. Поскольку в рабочей зоне камеры находятся тысячи частиц, то результирующие параметры акустической волны в любой точке рабочей зоны равны сумме этих параметров для каждой волны порознь. Амплитуда давления акустической волны

$$P = \sum_{i=1}^n p_{oi} \sin 2\pi f_i t , \quad (14)$$

Где f_i — частота колебаний i -го источника; p_{oi} - амплитуда колебаний давления в данной точке от i -го источника, t – время

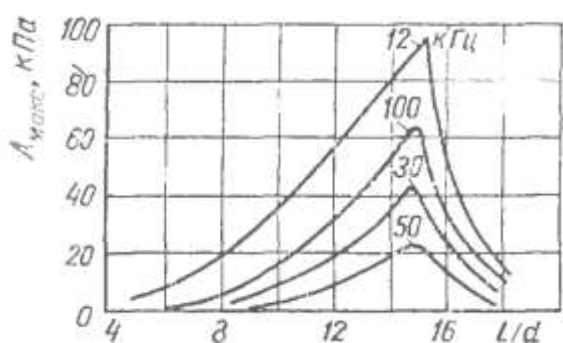


Рис. 9. Зависимость максимальной амплитуды давлений звуковой волны от L/d никелевых частиц при $d = 1$ мм.

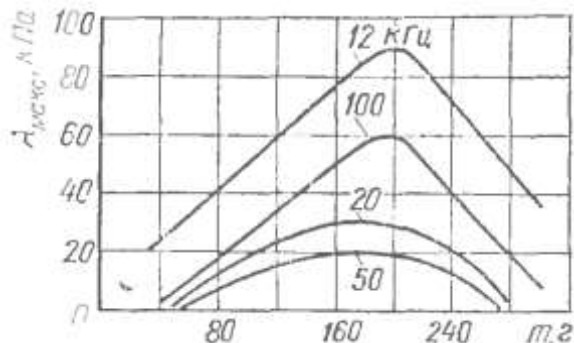


Рис. 10. Зависимость максимальной амплитуды давлений звуковой волны от массы никелевых частиц диаметром 1 мм и длиной 15 мм в вихревом слое

Исследованию подвергались акустические характеристики вихревого слоя никелевых частиц диаметром 1 мм в воде в рабочей зоне аппарата БА-100. Для измерения амплитуды и частоты акустической волны использовался предварительно оттарированный датчик из титаната бария, который устанавливался в заполненную водой рабочую камеру аппарата вне вихревого слоя на расстоянии 50 мм от его границы. Сигнал с датчика через избирательный усилитель подавался на осциллограф С1-49, с помощью которого определялась амплитуда, частота и форма исследуемой гармоники.

Установлено, что спектр частот звуковых волн в любой точке вихревого слоя непрерывный и находится в пределах от десятков периодов в секунду до нескольких мегагерц.

На рис. 9 - 10 приведены зависимости максимального значения амплитуды давления звуковой волны в вихревом слое от соотношения длины к диаметру и от массы ферромагнитных частиц. Максимальные амплитуды давлений соответствуют случаю, когда $l/d = 15$ при массе загружаемых частиц $m = 200$ г.

На рис. 11 показана зависимость максимального значения давления акустической волны от частоты колебаний. Особенностью кривых является наличие характерной области с ярко выраженным максимумом давлений в диапазоне частот от 10 до 15 кГц и тенденция увеличения амплитуд давлений на частотах выше 90 кГц

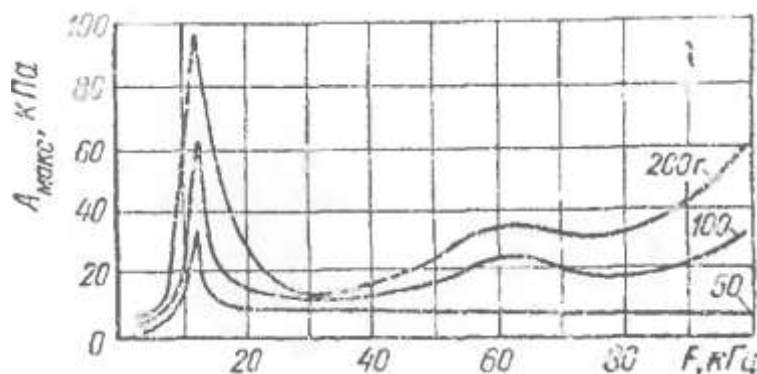


Рис. 11. Зависимость максимальной амплитуды давлений звуковой волны от частоты для частиц никеля диаметром 1 мм длиной 15 мм.

Для всех исследованных случаев, как правило, колебания имеют сложный характер. Зачастую колебания от каждого отдельного источника имеют затухающий характер (рис. 12, а). На низкочастотные колебания накладываются колебания более высоких частот (рис. 12, б).

Исследованиями установлено, что даже на сравнительно большом расстоянии от вихревого слоя величина звукового давления в воде достаточно большая (до 98 кПа для частоты 12 кГц), и акустическое воздействие на обрабатываемую среду в вихревом слое может оказывать существенное влияние на скорость различных физических и химических процессов.

В результате действия акустических волн на поверхности частиц твердой фазы, в том числе ферромагнитных частиц и реакционной камеры, имеет место кавитация. С кавитацией связано появление в обрабатываемой жидкой среде ударных волн, вызванных захлопыванием кавитационных полостей в фазе сжатия акустической волны. Вблизи захлопывающегося пузырька в жидкости могут возникать давления в несколько тысяч мегапаскалей (десятки тысяч атмосфер).

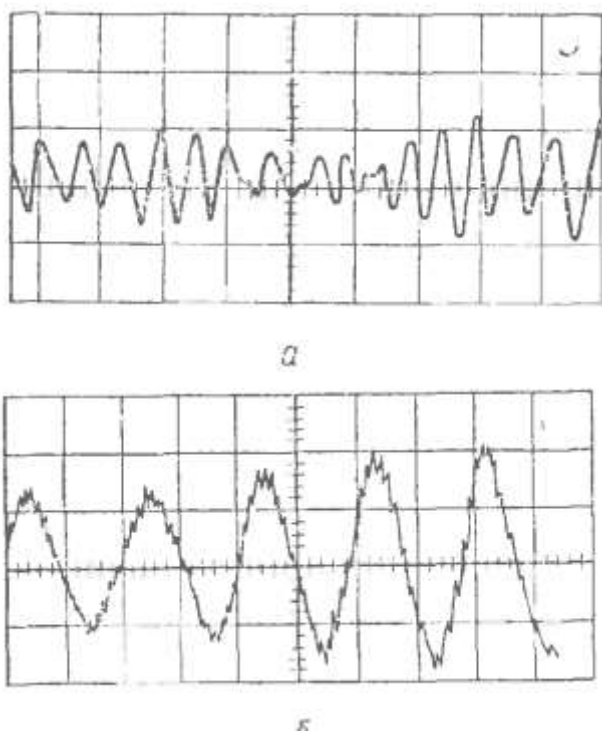


Рис. 12. Вид осциллограммы изменения давлений звуковой волны в вихревом слое частиц никеля

Исследованиями установлено, что образующиеся при кавитации газовые пузырьки под действием ультразвуковых волн подвергаются пульсации с определенной частотой..

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3\sigma}{\rho} \left(\rho + \frac{2\sigma}{r} \right)} \quad (15)$$

где $\nu = \frac{C_p}{C_v}$ - отношение удельных теплоемкостей газа, которым наполнен пузырек; σ — поверхностное натяжение; ρ – плотность жидкости; r - радиус газового пузырька

Для каждого диаметра газового пузырька существует резонансная частота. В условиях вихревого слоя спектр частот акустической волны непрерывный. Таким образом, можно предположить, что создаются все условия для резонансных колебаний пузырьков любого диаметра. Очевидно, пузырек газа совершает резонансные колебания и в том случае, если он образован не в процессе кавитации, а введен в жидкую среду извне. Опыты показали, что в вихревом слое газ в жидкости за доли секунды диспергируется до размеров 0,1—3 мм. Для таких размеров пузырьков резонансная частота акустических колебаний находится в пределах 10 — 100 кГц. Как видно из приведенных ранее данных, в вихревом слое именно в этом диапазоне частот наблюдается максимальная амплитуда акустических колебаний.

Акустические волны и вызванная ими кавитация безусловно оказывают сильное влияние на разрушение (износ) ферромагнитных частиц и внутренней поверхности реакционной камеры.

Кавитационные явления, вызываемые перемещением ферромагнитных элементов во вращающемся магнитном поле и оказывающие существенное влияние на изменение структуры и свойств нефтяного сырья, требуют отдельного рассмотрения.

1.6. Использование кавитации для интенсификации деструктивных превращений нефтяного сырья.

Химическая природа и состав нефти, нефтяных фракций и остатков определяют весь комплекс их физико-химических свойств и коллоидно-дисперсное строение нефтяных систем.

Общим свойством пространственно-структурированных систем является сопротивляемость деформации и разрушению под действием внешней механической нагрузки. При достижении определенного значения механической нагрузки (предельного напряжения сдвига) структура разрушается. Проявлением этого эффекта является изменение вязкости и плотности системы.

К перспективным направлениям в создании нетрадиционных технологий и интенсификации существующих относится использование различных физических методов воздействия на нефтяное сырье. В результате такого воздействия в аппаратах различной конструкции могут реализовываться физические и химические процессы, которые в обычных условиях трудно или невозможно осуществить. Привлекательность такого рода аппаратов заключается в том, что они способны обеспечить высокую концентрацию энергии в единице объема и значительную производительность при относительно малых габаритах.

Ряд нетрадиционных методов активации жидкого сырья различной природы основан на использовании кавитации, с которой на протяжении многих десятилетий боролись как с негативным явлением. Кавитация разрушает гребные винты судов, крыльчатки насосов и помп, вызывает шум, вибрации и снижение эффективности работы гидравлического оборудования [15,16,]. Однако, очевидно, что выделяемая при кавитации в результате схлопывания пузырьков колоссальная энергия, а также большое число способов создания условий для кавитации могут с эффективностью использоваться для интенсификации многих технологических процессов.

Кавитация – образование в жидкости полостей (пузырьков), которые пульсируют, осцилируют, растут, уменьшаются, схлопываются и при этом перемещаются вместе с потоком жидкости.

К одному из первых сообщений о возможности применения кавитации для интенсификации крекинга нефтяного сырья можно, вероятно, отнести доклад, сделанный в 1960 г. на Всесоюзной научно-технической конференции по применению ультразвука в промышленности [17]. В докладе приведены результаты исследований влияния ультразвуковых колебаний на процесс легкого крекинга тяжелых нефтяных остатков при повышенном давлении. Термокрекинг проводили на лабораторной установке непрерывного действия при температуре 430-470°C и давлении 20-60МПа. Для создания ультразвуковых колебаний на входе в трубчатую печь были установлены магнитострикционные излучатели. Резонансная частота колебаний составляла 27 кГц.

В результате исследований были выявлены определенные условия наиболее эффективного действия ультразвука: температура 450°C, давление 50МПа. При этих условиях по сравнению с условиями обычного термического разложения увеличивается выход продуктов реакции: газа – в 1,3 раза, бензиновой фракции – в 1,6 раза, фракций до 350°C – в 1,6 раза.

В общем случае явление кавитации связывают с появлением в жидкости при определенных условиях многочисленных кавитационных пузырьков, которые пульсируют, осциллируют, растут, уменьшаются, схлопываются и при этом перемещаются вместе с потоком жидкости.

Необходимыми и достаточными условиями возникновения кавитационных пузырьков являются наличие в жидкости зародышей пузырьков и статического давления ниже давления насыщенных паров этой жидкости при данной температуре, так как в реальной жидкости плотность сверхкритических зародышей достаточно высока. Способ понижения статического давления принципиального значения не имеет [18, 19].

Достичь статического давления ниже давления насыщенных паров можно наложением на среду акустических волн [20-25], а также гидродинамическим путем, увеличивая скорость жидкости за счет уменьшения площади живого сечения ее потока (трубка Вентури, центробежные вихревые камеры и т.д.). Опыты по созданию гидродинамической кавитации в центробежной вихревой камере с целью воздействия на поток мазута показали: существование кавитации в окрестности вихря, стадии схлопывания пузырьков, а также понижение технологической температуры крекинга мазута.

При схлопывании пузырька в результате несферического сжатия возникают кумулятивные струйки, а в окрестности места исчезновения пузырька выделяется энергия. При этом в точке схлопывания пузырька температура может достигать 10^4 К, а давление – 200-400МПа.

Энергия разрыва ($E_{св}$) некоторых химических связей [26] для одного моля некоторых типов соединений приведена в табл.8. Как видно, для разрыва связи типа С-С в одной молекуле, например парафиновых углеводородов, необходимо потратить энергию:

$$E_{св.м} = \frac{E_{\kappa}}{N_A} = \frac{332000}{6,022 \cdot 10^{23}} = 5,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} , \quad (16)$$

где N_A – число Авогадро.

Таким образом, число N молекул, в которых может быть разорвана связь при схлопывании одного кавитационного пузырька, составит:

$$N = \frac{E_{\kappa}}{E_{св.м}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-19}} \approx 10^{16} , \quad (17)$$

где $E_{\kappa} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}$ - энергия, выделяющаяся при схлопывании одного кавитационного пузырька.

Это говорит о возможности крекинга углеводородов нефти путем гидродинамической кавитации. Для увеличения выхода продуктов крекинга необходимо, чтобы конструкция кавитационного аппарата обеспечивала

многоцикловость кавитационного процесса и создание в потоке нефтепродукта кавитационных пузырьков максимальной плотности.

Таблица 8.

Энергия разрыва связи для некоторых типов соединений.

Тип связи	Тип соединения	Энергия разрыва связи, кДж/моль
C-COON	Кислоты	230
C _{ар} -ОН	Фенолы	293
C-C	Парафины	332
C-N	Амины	334
C-O	Эфиры	376
C _{ар} -C _{алк}	C ₆ H ₅ -CH ₃	384
C-C	Нафтены	385
C-H	Парафины	413
C _{ар} -H	Ароматические	434
C=C	Олефины	588
C-C	Ароматические	610

Кавитация возникает и используется в новом отечественном устройстве – дезинтеграторе высокого давления ДА-1. В работе [27] приведены результаты поисковых исследований по выявлению возможности увеличения выхода легких фракций при переработке жидкого нефтяного сырья с помощью этого аппарата.

Дезинтеграционный агрегат высокого давления ДА-1 (экструзионный диспергатор) представляет собой аппарат для диспергирования (измельчения) нефтепродуктов на молекулярном уровне вплоть до разрушения сложных органических молекул на более простые составляющие. Принцип действия дезинтеграционного агрегата высокого давления основан на скоростном течение диспергируемых (экструдированных) веществ в узких каналах под действием высоких и сверхвысоких давлений (от 10 до 150 МПа). При этом в процессе обработки возникают большие напряжения сдвига, кавитационные явления при резком переходе

обрабатываемых веществ из зоны высокого давления в зону нормального атмосферного давления, кроме того возникают ударные нагрузки, связанные с торможением скоростного потока диспергируемых веществ неподвижным экраном. Конструкция дезинтеграционного агрегата высокого давления ДА-1 обеспечивает подачу углеводородного сырья из расходной емкости в камеру высокого давления с помощью плунжерного механизма в диспергирующую головку, где происходит сжатие до установленного давления. Далее происходит вытеснение обрабатываемых веществ через сопловой блок диспергирующей головки, состоящий из пары сопло-заслонка, в приемную емкость. Диспергирующая головка испытывает на себе сверхвысокие нагрузки от статического давления экструдированного вещества и динамического воздействия скоростного потока. Продавливание нефтепродуктов через узкую гомогенизирующую микрощель с регулирующим зазором шириной ~25 – 500 мкм из области высокого давления в область нормального атмосферного давления приводит к разрушению нефтепродуктов под действием кавитационного удара, развивающегося при резком перепаде давлений и сил гидравлического трения, возникающих при высокоградиентном течении жидкости. Аппарат работает как в непрерывном, так и в циклическом режиме.

Объектами исследования служили образцы западно-сибирских нефтей с различной плотностью, а также прямогонный мазут, выработанный из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.

В качестве нефтяного сырья с наибольшей степенью структурирования использовали прямогонный мазут, выработанный из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана. Образец мазута с температурой 35 – 45°С подавали в диспергирующую головку лабораторного варианта устройства ДА-1 (охлаждение рабочей камеры не проводили) и обрабатывали под давлением 20МПа (5 кавитационных ударов в циклическом режиме).

При совмещении хроматограмм исходного мазута и мазута, подвергнутого обработке в агрегате ДА-1, было выявлено уменьшение после

кавитационного воздействия относительного содержания «нафтенного горба» - смеси «неразделяемых» нефтяных углеводородов. Площадь «нафтенного горба» преобразованного мазута (91,50 отн.%) меньше, чем исходного (96,45 отн.%).

Под воздействием кавитационных ударов и сил гидравлического трения в агрегате ДА-1, вероятно, происходит разрушение дисперсной структуры мазута, частичный крекинг алкильных цепей и образование как относительно низкомолекулярных алканов (в первую очередь $C_7 - C_{15}$), так и соединений других классов.

Под вакуумом (при остаточном давлении 1 мм рт. ст.) в колбе Кляйзена, было проведено фракционирование исходного и преобразованного образцов мазута. Для фракций, выкипающих до 480°C, определили коэффициент преломления (n_D^{20}), плотность (при 20°C) и рассчитали среднюю молекулярную массу.

Из полученных данных видно, что после обработки содержание фракции, выкипающей выше 480°C, заметно снижается при одновременном увеличении доли более легких (особенно кипящих при 350 - 480°C) фракций. Произошла деструкция высококипящих компонентов мазута.

Менее структурированным нефтепродуктом является отбензиненная нефть, полученная путем отбора из образца исходной нефти с плотностью 832,4 кг/м³ (при 20°C) фракции, выкипающей в пределах 49,8 – 127,0°C. Образец отбензиненной нефти был подвергнут обработке в циклическом режиме на лабораторной установке ДА-1 при температуре 23°C при давлении 30 МПа (3 кавитационных удара).

При фракционировании в стандартных условиях в аппарате для разгонки нефтепродуктов (АРНП-1) было зафиксировано количество отбираемых фракций (об.%) при повышении температуры от НК до 312°C через каждые 20°. Дифференциальные кривые выхода этих фракций показывают, что повышение выхода дистиллята в результате обработки высоким давлением обеспечивается в основном за счет фракции, выкипающей в пределах до

200°C. Дополнительное количество углеводородов этой фракции в количестве 2 масс.% (1,9 об.%) образовалась за счет разложения более высокомолекулярных соединений, выкипающих выше 312°C.

При обработке нефти марки «Западно-Сибирская» в ходе эксперимента одновременно изменяли два параметра (цикличность обработки и температуру сырья) при сохранении постоянным давления. Установлено, что сразу после воздействия на нефть при температуре 2°C плотность составила 0,8763 г/см³. Значение плотности указанное в табл.3, было получено спустя неделю после хранения при комнатной температуре, т.е. был зафиксирован эффект последствия, который связан, вероятно, с протеканием цепных реакций долгоживущих радикалов, возникающих в структурированной среде (плотность нефти при температуре 2°C – 0,8973 г/см³). Значение плотности образца, обработанного при 23°C, в течение недели не изменилось, так как среда была менее структурирована (плотность нефти при температуре 23°C – 0,8304 г/см³). В стандартных условиях на установке АРНП-1 был определен фракционный состав (до 300°C) исходного и обработанного образцов.

Из данных табл.9 можно установить, что под действием сил кавитации и гидравлического трения выход фракции, выкипающей до 300°C, увеличился на 2,1 об.% (5 кавитационных ударов при 23°C) и 3,9 об.% (1 кавитационный удар при 2 °C), а температура начала кипения снизилась соответственно на 4 и 9 °C по сравнению с исходным образцом.

В ходе анализа дифференциальных кривых атмосферной разгонки образцов нефти, обработанной при температуре около 2°C, в ходе полевых испытаний полупромышленной установки ДА-1 в Ханты-Мансийском автономном округе, было выявлено, что в результате совокупного воздействия кавитации и сил гидравлического трения заметно увеличилось содержание углеводородов, выкипающих до 100°C. Имеются предпосылки (резкое увеличение выхода продуктов, выкипающих в диапазоне 280 - 300°C) к тому, что при выделении более высококипящих фракций эффективность воздействия в условиях относительно низкой температуры окажется выше.

Таблица 9.

**Влияние режимов обработки (количество кавитационных ударов)
на характеристики нефти при давлении 300 атм.**

Показатели	Исходная нефть	5 кавитационных ударов при 23°С	1 кавитационный удар при 2°С
Плотность (20°С), г/см ³	0,8838	0,8733	0,8730
Начало кипения (НК), °С	54	50	45
До 300°С выкипает, об. %	36,0	38,1	39,8
Выход фракций, масс. %			
НК - 180°С	13,3	15,9	16,0
НК - 360°С	43,5	46,7	46,8

Таким образом, впервые для механохимической активации жидких нефтепродуктов различного фракционного состава успешно использован дезинтеграционный агрегат высокого давления (экструзионный диспергатор) как в лабораторных, так и в полевых условиях. Показано, что в условиях прямоточного режима и циклической работы при температуре от 0 до 25 °С за счет совместного воздействия сил кавитации и гидравлического трения происходит частичное разрушение структуры дисперсной системы и крекинг высококипящих компонентов сырья, приводящие к увеличению содержания легкокипящих углеводородов. Эффективность воздействия зависит от условий обработки (давления, цикличности) и степени структурированности нефтепродукта.

Как показано в работе [28], одним из перспективных направлений является применение кавитационно-вихревых аппаратов (КВА) в процессах получения битума.

На одной из действующих установок производства битума проводили промышленные испытания КВА.

В одну из колонн окисления битума были установлены кавитационно-вихревые аппараты. Сырье и воздух через распределительные устройства подавались непосредственно в аппарат для смешения, после которого газожидкостная струя попадала в пенную камеру, где происходило

образование дисперсной системы пенного типа. Перфорированные трубы распределения воздуха были полностью исключены из схемы. Линия подачи сырья под уровень раздела фаз была отключена. Отвод газов окисления и готового продукта остался без изменений.

Сырье представляло собой смесь гудрона с установки АВТ и асфальта с установки деасфальтизации масел. Соотношение «гудрон: асфальт» составляло 3:1 – 4:1.

В ходе серии экспериментов по изучению изменения удельного расхода воздуха, подаваемого в колонну с аппаратом КВА, по сравнению с традиционной колонной, выявлено уменьшение удельного расхода воздуха на 30 – 40 % в колонне со встроенным КВА.

Применение кавитационно-вихревого аппарата, предназначенного для увеличения площади контакта газовой и жидкостной фаз, позволило интенсифицировать процесс окисления битума, что выразилось в повышении температуры размягчения готового продукта по КиШ на 4 – 5 градусов, увеличении производительности колонны на 20 – 25% и уменьшении удельного расхода воздуха на 0,5 – 1 м³/(м²•мин) по сравнению с традиционной технологической схемой. Кроме того, понизилось остаточное содержание кислорода в газах окисления на 1,5 – 2 %, что свидетельствует о повышении степени использования кислорода воздуха при применении КВА.

Анализ и сопоставление информации, приведенной в [1 и 11] выявляет ее недостаточность в [11], что не позволяет судить обо всех факторах воздействия на тяжелое нефтяное сырье в аппарате с вихревым слоем. Отсутствуют данные о параметрах магнитного поля, размерах, материале и количестве ферромагнитных частиц, влиянии продолжительности воздействия на структуру и свойства остаточных компонентов газоконденсата. В то же время относительно высокие температуры не позволяют сделать вывод о вкладе собственно магнитного поля в зафиксированные изменения структуры и свойств сырья.

Для достижения цели работы, сформулированной на стр. 4, необходимо решить следующие задачи – установить характеристики магнитного поля в используемом нами аппарате с вихревым слоем периодического действия, выявить влияние продолжительности механоактивации на изменение, в первую очередь, фракционного состава тяжелого нефтяного сырья с различным содержанием ПМЦ при постоянной температуре (ниже 100°С).

2. Экспериментальная часть

2.1. Характеристики исходного сырья.

В ходе экспериментальной работы в качестве сырья были использованы мазуты, отличающиеся способом получения, составом и физико-химическими показателями. Для исследования были выбраны товарный мазут марки М-100 (ГОСТ 10585 - 99), и два образца, выработанные на НПЗ при первичной переработке нефтей.

Топочный мазут марки М-100 (котельное топливо).

Товарный мазут марки М-100 получается в результате смешения нескольких компонентов: продуктов установки висбрекинга гудрона, масляного производства, легкого газойля каталитического крекинга и керосиновой фракции [29].

Основной компонент котельного топлива – так называемый комбинированный продукт установки висбрекинга гудрона, получаемый смешением остатка висбрекинга и газойлевой фракции. Остальные компоненты добавляются для достижения требуемой вязкости (не выше 118 мм²/с).

Процесс висбрекинга представляет собой легкий термический крекинг гудрона при температуре 320-470°С. В результате протекания реакций крекинга, образуются газы висбрекинга, фракции «светлых» нефтепродуктов и остаток висбрекинга. Наряду с реакциями крекинга протекают реакции полимеризации и конденсации, приводящие к образованию асфальтенов и кокса.

Мазут характеризуется следующими паспортными данными: кинематическая вязкость при 80 °С – 109 мм²/с, массовая доля серы – 0,82%, плотность при 20°С – 925 кг/м³.

Прямогонный мазут, выработанный на предприятии «Орскнефтеоргсинтез» из смеси нефтей Шкаповского месторождения Башкортостана.

В нефти, согласно [30] содержится (масс.):

- парафин – 4,10/ $T_{пл}=55^{\circ}\text{C}$;
- смолы силикагелевые - 10,8 %;
- асфальтены - 3,30;
- сера 1,6 %.

При первичной переработке на НПЗ, выход дистиллатных фракций, выкипающих до 350°C , составил 52%.

Выработанный мазут характеризуется следующими показателями: плотность при 20°C – 943 кг/м^3 , температура начала кипения - 298°C , содержание серы – 1,6 % масс., содержание парафина ~ 2 % масс., содержание смол и асфальтенов предположительно около 20 % и 7 % соответственно.

Прямогонный мазут, выработанный на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.

Выработанный мазут характеризуется следующими показателями: плотность при 20°C – 959 кг/м^3 , температура начала кипения - 272°C , содержание серы – 1,1 % масс., содержание парафина ~ 0,5 % масс.

Сравнительная характеристика мазутов приведена в табл. 10.

2.2. Схема и описание установки.

2.2.1. Общий вид и принцип работы установки.

Лабораторная установка представляет собой индуктор (статор асинхронного электродвигателя), внутрь которого помещена рабочая камера с обрабатываемым образцом (рис.13). Электродвигатель характеризуется следующими показателями [31]:

- номинальная мощность – 2,2 кВт;
- номинальное напряжение – 380 В при частоте 50Гц;
- нормальная частота вращения - 2850 об/мин;
- число полюсов – 2;

- коэффициент полезного действия - 81,0%
- масса - 15,5 кг.

Таблица 10.

Сравнительная характеристика исходных образцов.

Топочный мазут марки М-100	Прямогонный мазут, выработанный из смеси нефтей Шкаповского месторождения Башкортостана.	Прямогонный мазут, выработанный из смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.
Температура начала кипения °С		
243	298	264
Плотность при 20 °С, кг/м ³		
925	943	959
Кинематическая вязкость при 80 °С, мм ² /с		
109	-	50
Содержание парафина, % масс.		
не опр.	2,0	0,5
Содержание серы, % масс.		
0,82	1,6	1,1
Содержание радикалов, спин/г × 10 ¹⁷		
3,45	3,45	3,95
Содержание ванадилпорфиринов, спин/г × 10 ¹⁷		
1,89	6,26	17,73
Суммарно ПМЦ, спин/г × 10 ¹⁷		
5,34	9,71	21,68

Рабочая камера конструктивно выполнена в форме полого цилиндра из немагнитного материала (нержавеющая сталь Х18Н10Т). Герметичность аппарата обеспечивается фланцевым соединением.

В ходе выполнения исследовательской работы обрабатываемый образец в объеме 250 мл взвешивали и загружали в рабочую камеру установки. После чего рабочая камера с сырьем подвергалась нагреву до температуры порядка 70°С. В нагретую камеру помещались ферромагнитные элементы, выполненные из углеродистой стали и представляющие собой цилиндры длиной 15мм и диаметром 1,5 мм, в количестве 100 грамм (объемом 13 см³).

Для выявления влияния собственно магнитного поля на нефтепродукт ферромагнитные частицы в камеру не загружались.

После включения индуктора в цепь электрического тока, находящиеся в рабочей камере частицы приходили в сложное движение вследствие воздействия вращающегося электромагнитного поля, создавая своеобразный вихревой слой. Проводили исследования при разном времени воздействия вихревого слоя на сырье. Вследствие обработки сырья в аппарате с вихревым слоем (АВС), оно изменяло свои физико-химические свойства, которые были изучены описанными ниже методами.

2.2.2. Определение характеристик магнитного поля индуктора.

Поскольку в нашем распоряжении был самодельный аппарат с вращающимся вихревым слоем, то для более глубокого понимания протекающих в нем процессов было необходимо провести изучение индуктивности магнитного поля, создаваемого статором электродвигателя.

Для этой цели нами был сделан датчик, представляющий собой катушку индуктивности, выполненную из медной проволоки толщиной 1,3 мм. Катушка сделана прямоугольной формы, габариты 25×60 мм, число витков $n=7$, длина проволоки $l=1,65$ м. Датчик помещался в индуктор и подключался к цифровому мультиметру VC88С, который показывал значение ЭДС самоиндукции, возникающей в катушке после включения индуктора в сеть (рис. 14). Измерения проводились как по высоте, так и по диаметру индуктора. После измерения ЭДС самоиндукции измеренные значения подставлялись в формулу, по которой вычислялась индукция:

$$B = \frac{U}{4,44 \sqrt{2} fSW}, \quad (18)$$

где f — частота, Гц; S — площадь измерительной катушки датчика, м²; W — число витков в измерительной катушке.

Полученные результаты представлены в табл. 11. Характер изменения индукции по высоте и радиусу статора показан на рис. 15. В ходе исследования было выявлено, что с течением времени индукция статора уменьшается, а температура индуктора возрастает за 140 секунд с 20 до 94°С (табл. 12).

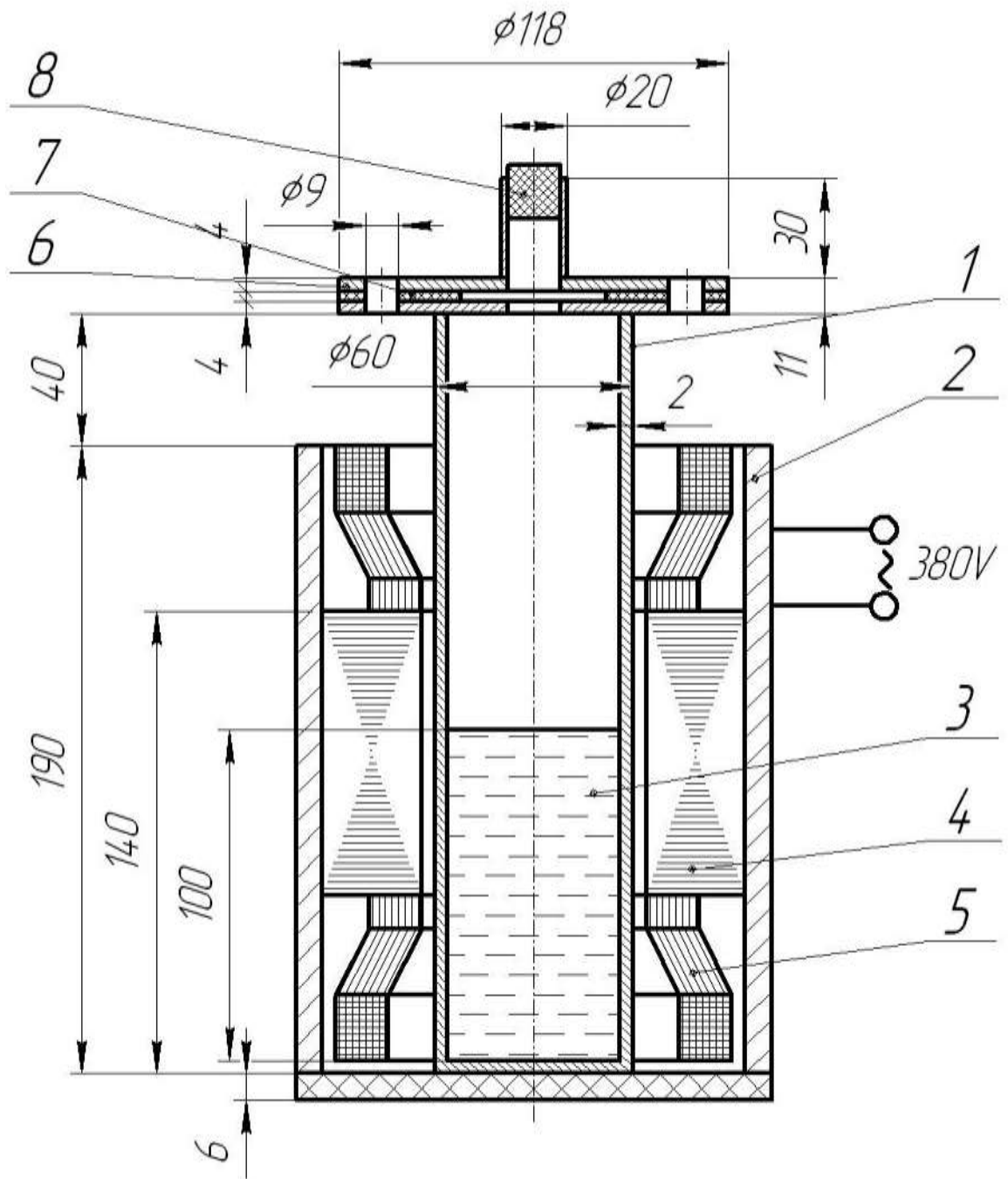


Рис. 13. Схема лабораторной установки.

1 – рабочая камера, 2 – индуктор, 3 – обрабатываемый образец, 4 – стальные сердечники, 5 – обмотка индуктора, 6 – фланцевое соединение, 7 – прокладка, 8 – пробка.

Таблица 11.**Результаты измерения индукции в АВС.**

Высота аппарата h, мм	ЭДС самоиндукции в датчике U, В	Индукция статора электродвигателя В, Тл
0	0,137	0,042
20	0,262	0,079
40	0,306	0,093
60	0,311	0,094
80	0,308	0,093
100	0,299	0,091
120	0,27	0,082
140	0,18	0,055
160	0,076	0,023
Радиус аппарата R, мм	ЭДС самоиндукции в датчике на высоте 40 мм U, В	Индукция статора электродвигателя на высоте 40 мм В, Тл
0	0,306	0,093
20	0,308	0,093
35	0,320	0,097

Таблица 12.**Индукция статора электродвигателя с течением времени.**

Время, с	ЭДС самоиндукции U, В (средняя 2-х измерений)	Индукция статора электродвигателя В, Тл
0	1,708	0,098
10	1,667	0,095
20	1,631	0,092
30	1,607	0,091
40	1,606	0,091
50	1,577	0,089
60	1,560	0,088
90	1,502	0,085
120	1,452	0,082
140	1,411	0,080

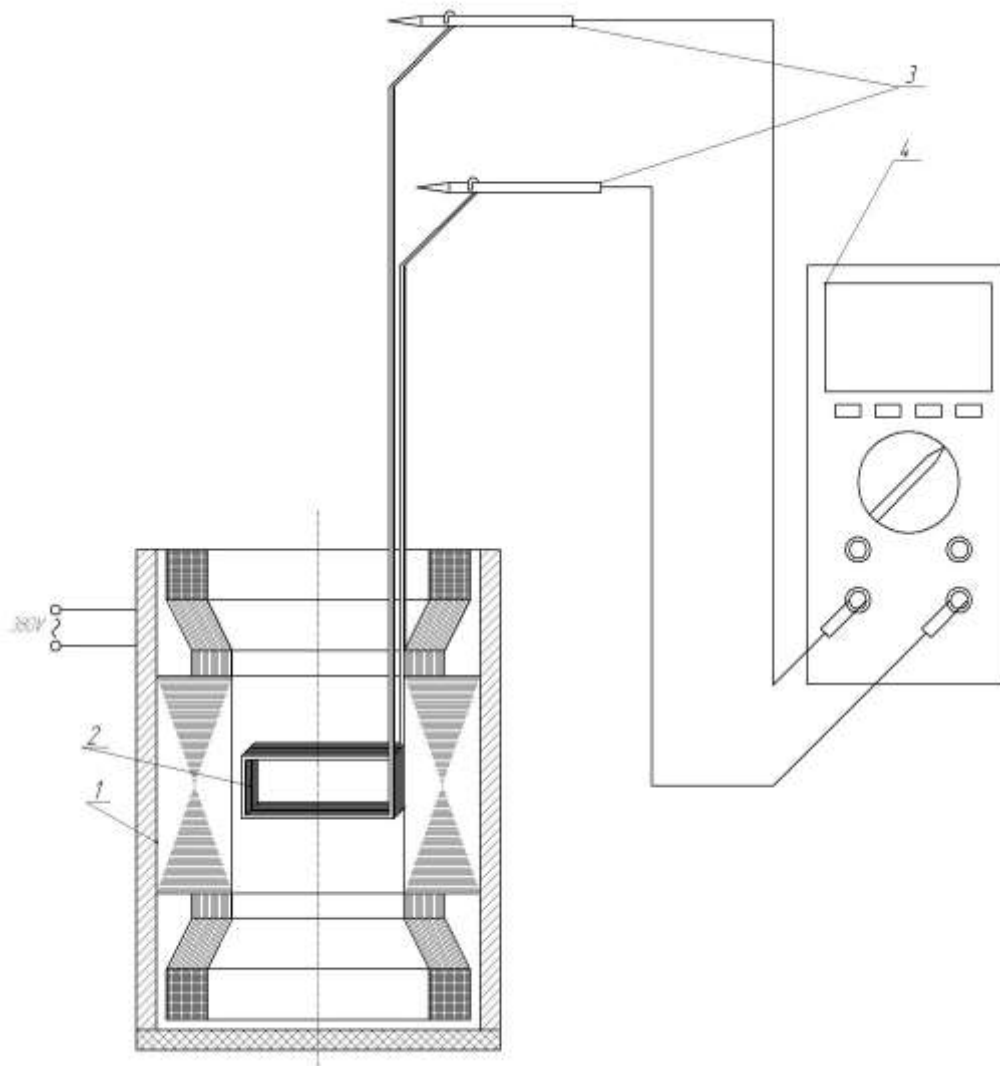
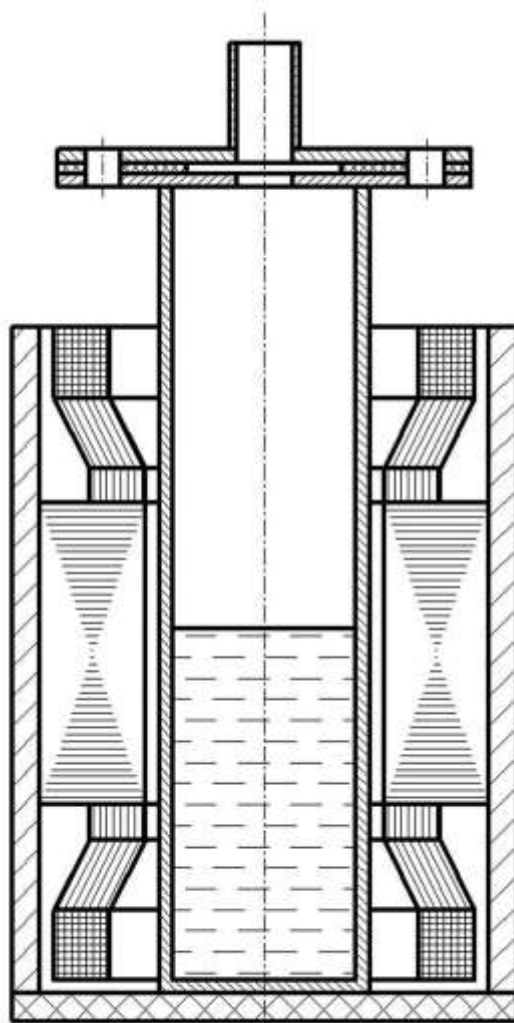
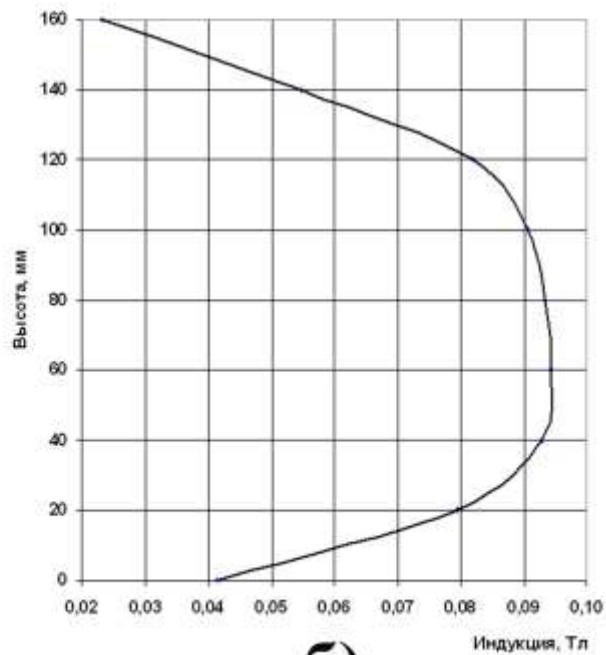


Рис. 14. Схема измерения ЭДС самоиндукции.

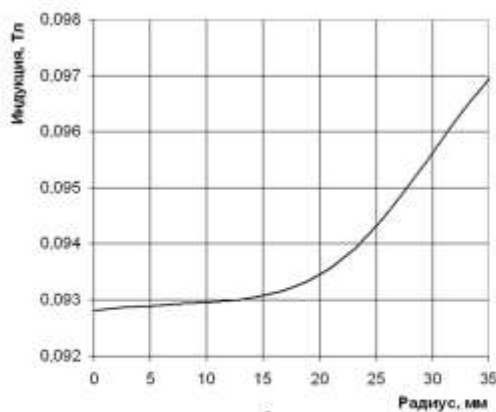
1 – индуктор, 2 – катушка индуктивности, 3 – щуп, 4- цифровой мультиметр VC88С.



а)



б)



в)

Рис. 15. Характер изменения индукции по высоте и радиусу статора.

а) рабочая камера, помещенная в индуктор, б) характер изменения магнитной индукции по высоте аппарата, в) характер изменения магнитной индукции по радиусу рабочей камеры.

2.3. Методы исследования сырья и продуктов.

2.3.1. Определение фракционного состава.

Исходное и модифицированное в АВС тяжелое нефтяное сырье подвергалось вакуумной разгонки из колбы Кляйзена при остаточном давлении 1 мм рт. ст. Отбирались дистиллатные фракции, выкипающие в пределах НК-360°C, 360-430°C, 430-500°C и остаток выше 500°C.

2.3.2. Статистическая обработка результатов разгонки.

Для использования данных химического эксперимента в научных и производственных целях необходимо, чтобы результаты исследования были достоверными. Известно, что при любых измерениях имеют место погрешности, и экспериментатору необходимо уметь оценить погрешности отдельных операций, стадий и эксперимента в целом [32, 33].

Чтобы определить погрешность разгонки из колбы Кляйзена, было решено провести 5 параллельных экспериментов с образцом мазута марки М-100. Результаты экспериментов представлены в табл. 13.

Таблица 13.

Результаты параллельных экспериментов по разгонке М-100.

№ эксперимента	1	2	3	4	5
1. Температура начала кипения, °С					
	235	249	243	244	243
2. Фракционный состав, % масс.					
НК- 360°C	13,2	12,1	12,2	15,3	12,2
360 -430°C	20,3	19,7	19,7	18,0	19,6
430 - 500°C	24,5	26,4	26,0	27,2	26,2
ΣНК-500°C	58,0	58,2	57,9	60,5	58,0
>500°C	41,8	41,5	41,8	39,0	41,6
Потери	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Часто оказывается так, что в ряду измерений одной и той же величины один результат резко отличается остальных: он заметно больше или заметно меньше. Можно предположить, что этот результат появился вследствие грубой ошибки, существенно превосходящей по абсолютной величине обычные случайные ошибки. Для выявления грубых промахов использовали

Q-критерий. Имеющиеся параллельные измерения располагали в порядке возрастания их числовых значений (табл. 14).

Таблица 14.

Результаты экспериментов, упорядоченные по возрастанию их числовых значений.

№	Температура начала кипения, °С	Выход фракции, выкипающей в пределах, % масс.				
		НК- 360°С	360 -430°С	430 - 500°С	ΣНК-500	>500°С
1	235	12,1	18,0	24,5	54,6	39,0
2	243	12,2	19,6	26,0	57,9	41,5
3	243	12,2	19,7	26,2	58,0	41,6
4	244	13,2	19,7	26,4	58,2	41,8
5	249	15,3	20,3	27,2	60,5	41,8

Вычисляли $Q_{\text{эксп.}}$, представляющую собой отношение разности между сомнительным и соседним значением к разности между крайними значениями выборки:

$$Q_{\text{ЭКСП}}^{\text{МИН}} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_n - Q_1}, \quad (19)$$

$$Q_{\text{ЭКСП}}^{\text{МАКС}} = \frac{Q_n - Q_{n-1}}{Q_n - Q_1}, \quad (20)$$

Таблица 15.

Результаты проверки выборки на наличие грубых промахов.

Рассчитанные значения $Q_{\text{ЭКСП}}$						
$Q_{\text{ЭКСП}}^{\text{МИН}}$	0,57	0,03	0,70	0,56	0,56	0,89
$Q_{\text{ЭКСП}}^{\text{МАКС}}$	0,36	0,66	0,26	0,30	0,39	0,00
Результаты выборки после исключения грубых промахов						
№	Температура начала кипения, °С	Выход фракции, выкипающей в пределах, % масс.				
		НК- 360°С	360 -430°С	430 - 500°С	ΣНК- 500°С	>500°С
1	235	12,1	19,6	24,5	56,2	41,5
2	243	12,2	19,7	26,0	57,9	41,6
3	243	12,2	19,7	26,2	58,0	41,8
4	244	13,2	20,3	26,4	58,2	41,8
5	249	искл.	искл.	27,2	60,5	искл.

Вычисленную $Q_{\text{эксп}}$ сопоставляли с табличным значением $Q_{\text{табл}}$. Если $Q_{\text{эксп}} \geq Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение исключали, если же $Q_{\text{эксп}} \leq Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение принимали в расчет. Для данного числа определений $n=5$ и доверительной вероятности $P=0,95$ находим $Q_{\text{табл}}=0,64$ [32]. После сравнения выбрасываем грубые ошибки (табл. 15). После чего по уравнениям

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}, \quad (21)$$

$$S_{\text{ЭКСП}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}, \quad (22)$$

$$S_r = \frac{S_{\text{ЭКСП}}}{\bar{X}}, \quad (23)$$

$$\Delta X = \frac{t_{\text{ТАБЛ}}(P,f) \cdot S_{\text{ЭКСП}}}{\sqrt{n}}, \quad (24)$$

рассчитывали среднее значение \bar{X} , экспериментальное стандартное отклонение единичного результата $S_{\text{УЭН}}$, относительного стандартного отклонения S_r , величину доверительного интервала ΔX , значение коэффициента Стьюдента $t_{\text{ТАБЛ}}(P,f)$ при $P=0,05$ и $f=n-1$ находили из таблицы [32]. Полученные результаты представлены в табл. 16.

Таблица 16.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных.

Температура начала кипения, °С	Выход фракции, выкипающей в пределах, % масс.				
	НК- 360°С	360 -430°С	430 - 500°С	ΣНК-500°С	>500°С
Расчет среднего результата анализа \bar{X}					
243	12,4	19,8	26,1	58,2	41,7
Расчёт экспериментального стандартного отклонения единичного результата $S_{\text{УЭН}}$					
5,02	0,52	0,32	0,98	1,53	0,15
Расчёт относительного стандартного отклонения S_r					
0,0207	0,0418	0,0161	0,0378	0,0264	0,0036
Коэффициент Стьюдента $t_{\text{ДАД}}(P,f)$					
2,78	3,18	3,18	2,78	2,78	3,18
Расчет доверительного интервала ΔX					
6	0,7	0,5	1,2	1,9	0,2
Результат эксперимента $\bar{X} \pm \Delta X$					
243±6	12,4±0,7	19,8±0,5	26,1±1,2	58,2±1,9	41,7±0,2

2.3.3. Определение физико-химических свойств образца и его фракций.

После обработки в аппарате с вихревым слоем производилось определение плотности модифицированного образца пикнометрическим способом [34].

Для полученных дистиллатных фракций мазута были определены показатели преломления n_d^{20} и сделаны ИК-спектры. В работе [35] показана возможность определения по ИК-спектрам оптических плотностей, характеризующих колебательные движения углеродных скелетов молекул углеводородов различного строения. Максимумы пиков поглощения на ИК-спектре в области 1603 см^{-1} соответствуют ароматическим углеводородам, 724 см^{-1} – алканам, два пика 966 и 1033 см^{-1} соответствуют нафтенам.

Типичный ИК-спектр фракции мазута М-100 показан на рис. 16. По данным ИК-спектров рассчитано относительное содержание алканов, нафтенов и ароматических углеводородов в каждой фракции.

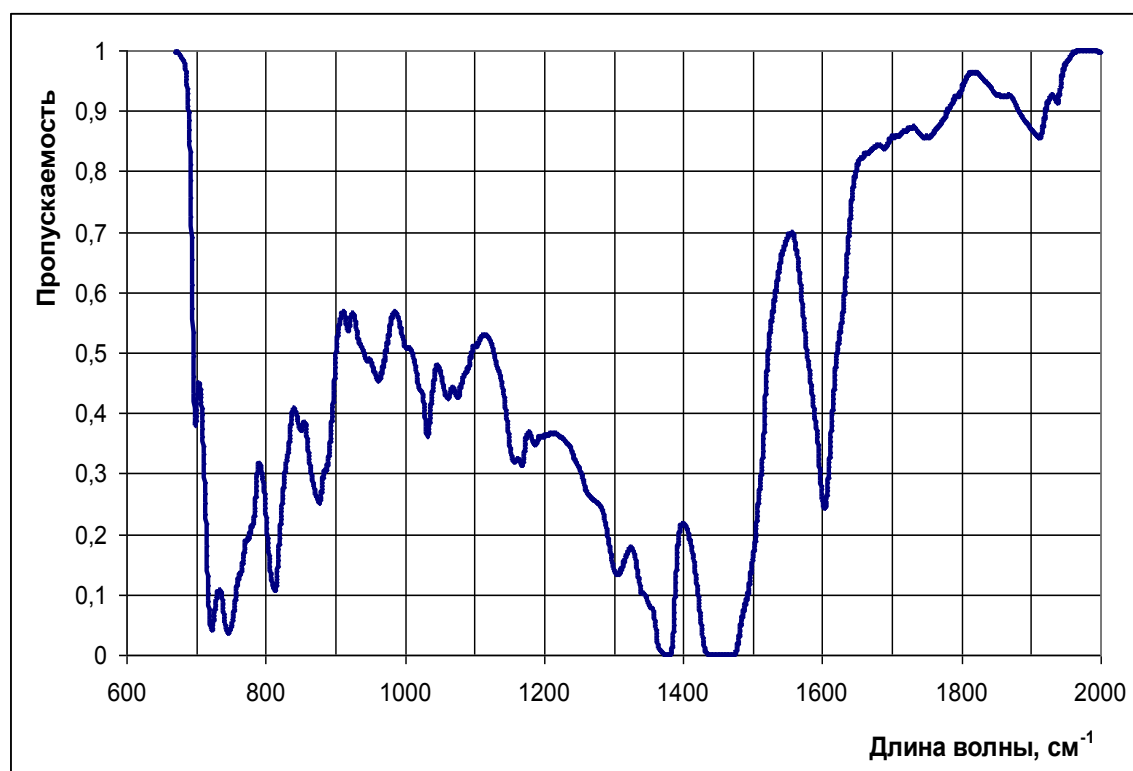


Рис. 16. ИК-спектр фракции мазута М-100.

Расчет оптической плотности производился по следующей формуле:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (25)$$

Значения I находили по ИК-спектру (рис.15), а I_0 рассчитывали, используя уравнения линейной алгебры и зная координаты точек вершин А, В, С (рис.16). Согласно [36, 37], уравнение прямой, проходящей через две точки с координатами $(x_1; y_1)$ и $(x_2; y_2)$:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}, \quad (26)$$

Отсюда находим:

$$y = y_1 + (x - x_1) \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (27)$$

Координаты точек $A(x_1; y_1)$ и $B(x_2; y_2)$ известны, а вместо x подставляем абсциссу точки $C(x_3; y_3)$ и находим искомую ординату y_4 . Тогда $I_0 = \delta_4$.

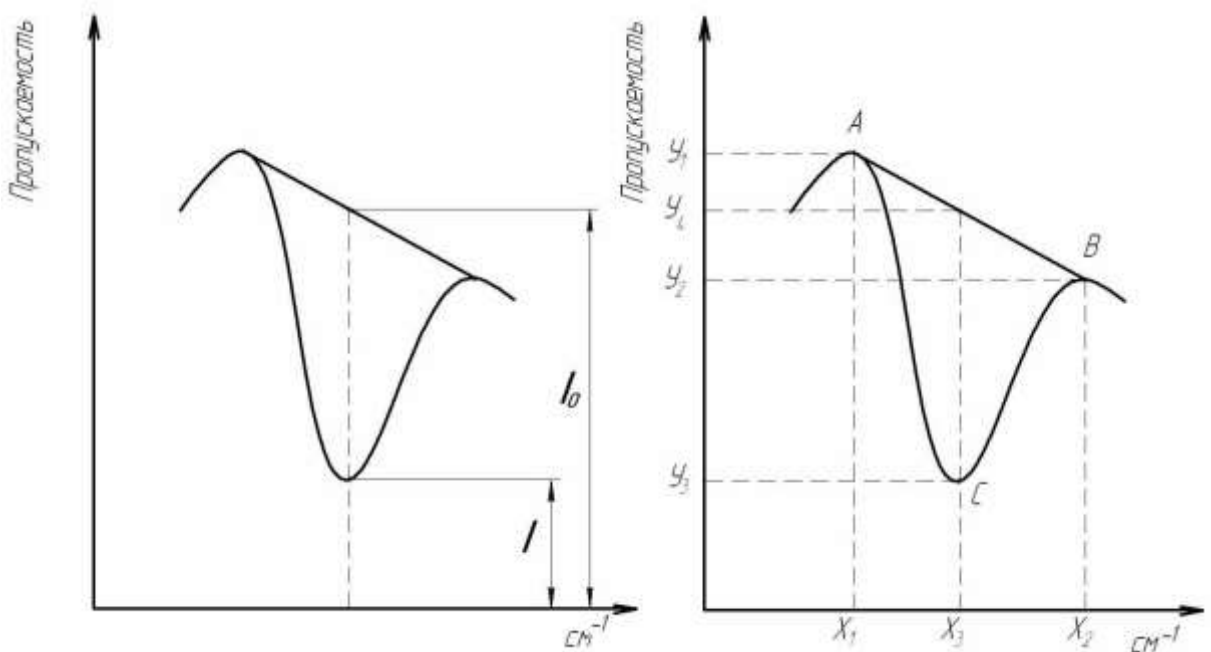


Рис. 17. Пик поглощения ИК-спектра.

Относительное содержание искомых классов углеводов было рассчитано по следующей формуле:

$$C_i = \frac{D_i}{\sum D_i} \times 100\%, \quad (28)$$

где C_i – относительное содержание основных классов углеводов, ,
 D_i – оптическая плотность данного класса углеводов, ΣD_i – сумма
оптических плотностей основных классов углеводов.

3. Результаты исследований и их обсуждение.

3.1. Топочный мазут марки М-100.

3.1.1. Обработка только во вращающемся электромагнитном поле.

В ходе экспериментальной работы нами выявлялось воздействие вращающегося магнитного поля на образец в отсутствии ферромагнитных элементов. Нами изучалось и фиксировалось влияние времени механоактивации на характеристики исходного образца и конечных продуктов вакуумной перегонки (табл. 16).

Исходя из экспериментальных данных, получаем следующие закономерности (рис. 18-32)

Отмечено (рис. 18), что с увеличением времени воздействия электромагнитного поля на образец мазута, его плотность, изменяясь неоднозначно, в сравнении с начальным значением (от -0,1 до 0,8 % отн.), имеет тенденцию к снижению. Температура начала кипения (рис. 19) при этом изменяется в более широком пределе (от -5 до 7 % отн.). Однако, при отмеченной неоднозначности фактических показаний плотности и температуры начала кипения, взаимосвязь между ними (рис. 20) коррелируется с высокой точностью.

Вышеописанное можно объяснить тем, что при воздействии электромагнитного поля на образец мазута, происходит упорядочение его дисперсной структуры из-за наличия в тяжелых нефтяных остатках парамагнитных центров (ПМЦ). Отмеченный эффект снижения температуры начала кипения (при 30 сек) наблюдается вследствие квазирасслаивания мазута, обработанного в электромагнитном поле и формировании новой структуры. Следует отметить, что тепловое движения частиц, возрастающее с увеличением обработки электромагнитным полем, противодействует упорядочиванию дисперсной структуры. Мазут М-100 – это продукт смешения остатка гудрона и газойлевой фракции процесса висбрекинга. При воздействии электромагнитного поля на образец более тяжелые компоненты

(смолистоасфальтеновые вещества) уплотняются, а компоненты с более низкой температурой начала кипения, являющиеся дисперсионной средой, отгоняются в первую очередь, так как облегчается их переход из жидкой в паровую фазу. При этом, однако, наблюдается снижение выхода дистиллатных фракций (рис. 21-24) и увеличения выхода кубового остатка (рис. 25).

Выявлено увеличение относительного содержания аренов при одновременном снижении концентрации нафтенов и алканов в широкой фракции НК-500°C от времени воздействия электромагнитного поля (рис.26).

В соответствии с увеличением содержания аренов в дистиллатных фракциях (рис.27), закономерно возрастают и показатели преломления данных фракций (рис.28). Отмеченные изменения в углеводородном составе дистиллатных фракций связаны, вероятно, с протеканием реакций циклизации и дегидроциклизации. При этом, т.к. образование газообразных продуктов (в частности, водорода) не зафиксировано, можно предположить, что выделившийся водород прореагировал со свободными радикалами, присутствующими изначально в качестве ПМЦ (табл. 10).

Дополнительным подтверждением формирования новой структуры под воздействием электромагнитного поля является характер изменения температуры размягчения тяжелого остатка. Отмечаем максимальное значение этого показателя при продолжительности воздействия электромагнитного поля 30 секунд. Точно такой же характер выявлен ранее (рис. 25) для выхода тяжелого остатка. Надежность указанной взаимосвязи иллюстрирует рис. 32.

Таким образом, при воздействии электромагнитного поля на образец мазута М-100, происходит увеличение содержания смолисто-асфальтеновых компонентов. В условиях нагрева при вакуумной перегонке в образце протекают термические реакции по радикально-цепному механизму. Длинные алкильные радикалы подвергаются крекингу с образованием алканов с меньшей длиной цепи и алкенов, которые в данных условиях

склонны к полимеризации и дегидроконденсации. Дегидроконденсация аренов приводит к образованию продуктов уплотнения – смолисто-асфальтовых веществ.

Таблица 16.

Результаты обработки образца М-100 во вращающемся электромагнитном поле в отсутствии ферромагнитных элементов.

Показатели	Время обработки в АВС, с				
	0	30	100	140	200
Плотность при 20°C, г/см ³					
	0,9250	0,9325	0,9245	0,9296	0,9252
Начало кипения, °С					
	243	230	242	260	251
Фракционный состав, % масс.					
НК- 360°C	12,4	11,0	11,5	12,5	13,2
360 -430°C	19,8	18,8	19,5	19,9	19,8
430 - 500°C	26,1	24,5	24,2	22,9	24,8
ΣНК-500	58,3	54,3	55,2	55,3	57,8
>500°C	41,7	45,6	44,7	44,1	41,9
Потери	0,2	0,1	0,1	0,6	0,3
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Показатель преломления, n _d ²⁰					
НК- 360°C	1,4852	1,4825	1,4823	1,4848	1,4854
360 -430°C	1,4990	1,4979	1,4978	1,4990	1,4992
430 - 500°C	1,5142	1,5124	1,5125	1,5165	1,5167
Относительное содержание аренов во фракции, %					
НК- 360°C	43	44,7	47,6	46,3	47,7
360 -430°C	34,7	35,1	35,9	37,5	38,1
430 - 500°C	36,8	36,3	36,4	41,9	41,1
Относительное содержание наftenов во фракции, %					
НК- 360°C	12,2	12,6	12,9	13,7	13,6
360 -430°C	10,6	10,8	10,6	10,7	10,6
430 - 500°C	16,5	16,5	15,9	12,2	7,6
Относительное содержание алканов во фракции, %					
НК- 360°C	44,8	42,7	39,5	40	38,7
360 -430°C	54,7	54,1	53,5	51,8	51,3
430 - 500°C	46,7	47,2	47,7	45,9	51,3
Относительное содержание аренов во фракции НК-500, %					
	37,4	37,6	38,6	41,3	41,6
Относительное содержание наftenов во фракции НК-500, %					
	13,6	13,7	13,4	12,0	10,0
Относительное содержание алканов во фракции НК-500, %					
	49,0	48,7	48,0	46,7	48,4
Температура размягчения по КиШ остатка >500°C, °С					
	24	29	28	27	23

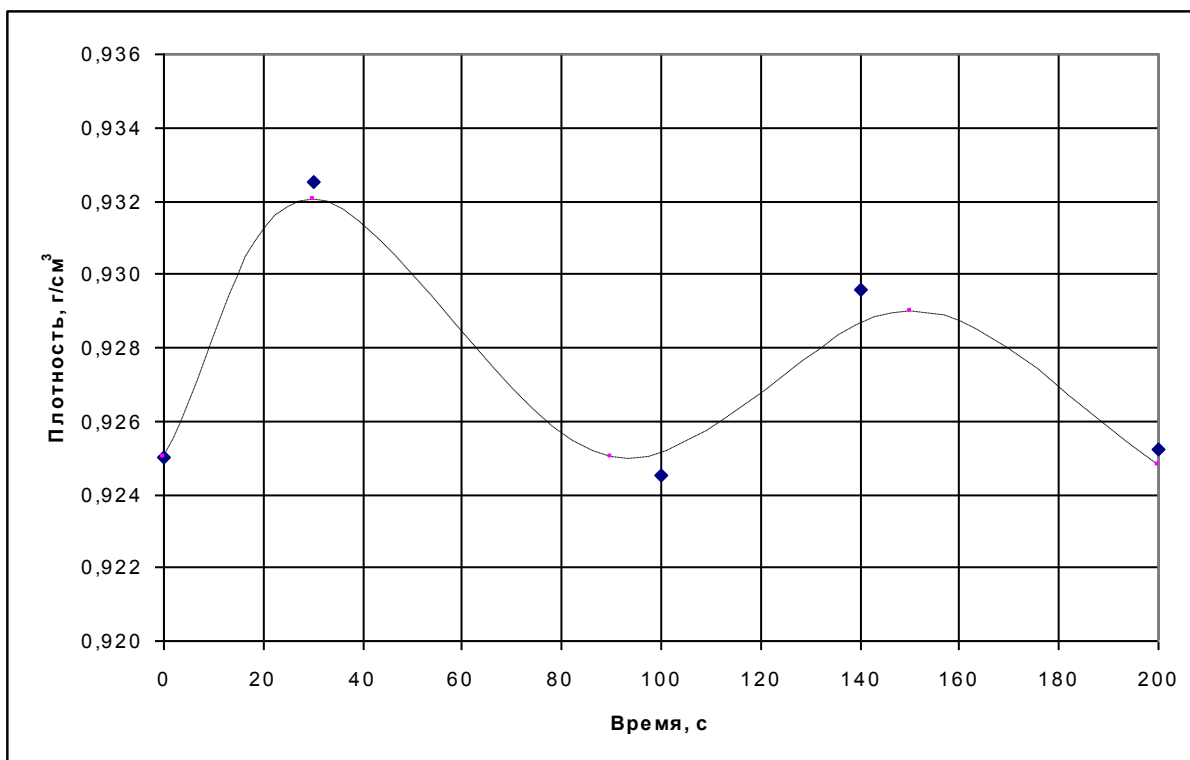


Рис. 18. Характер изменения плотности мазута от времени воздействия вращающегося магнитного поля.

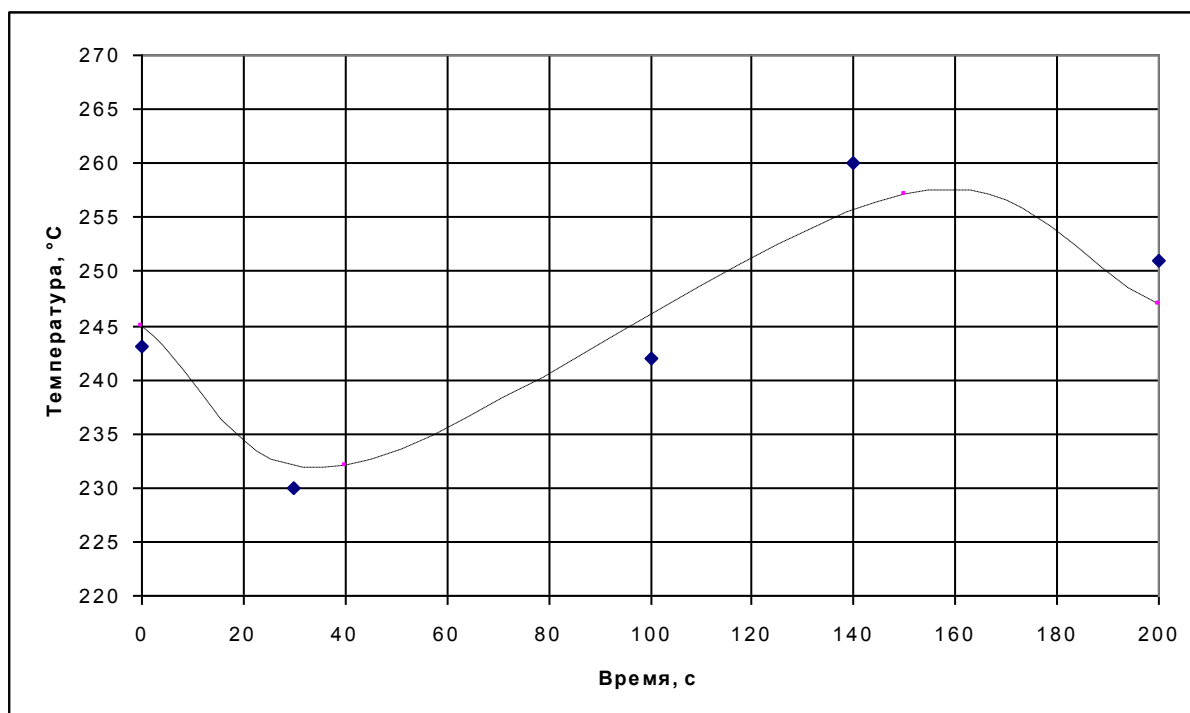


Рис. 19. Характер изменения температуры начала кипения от времени воздействия вращающегося магнитного поля.

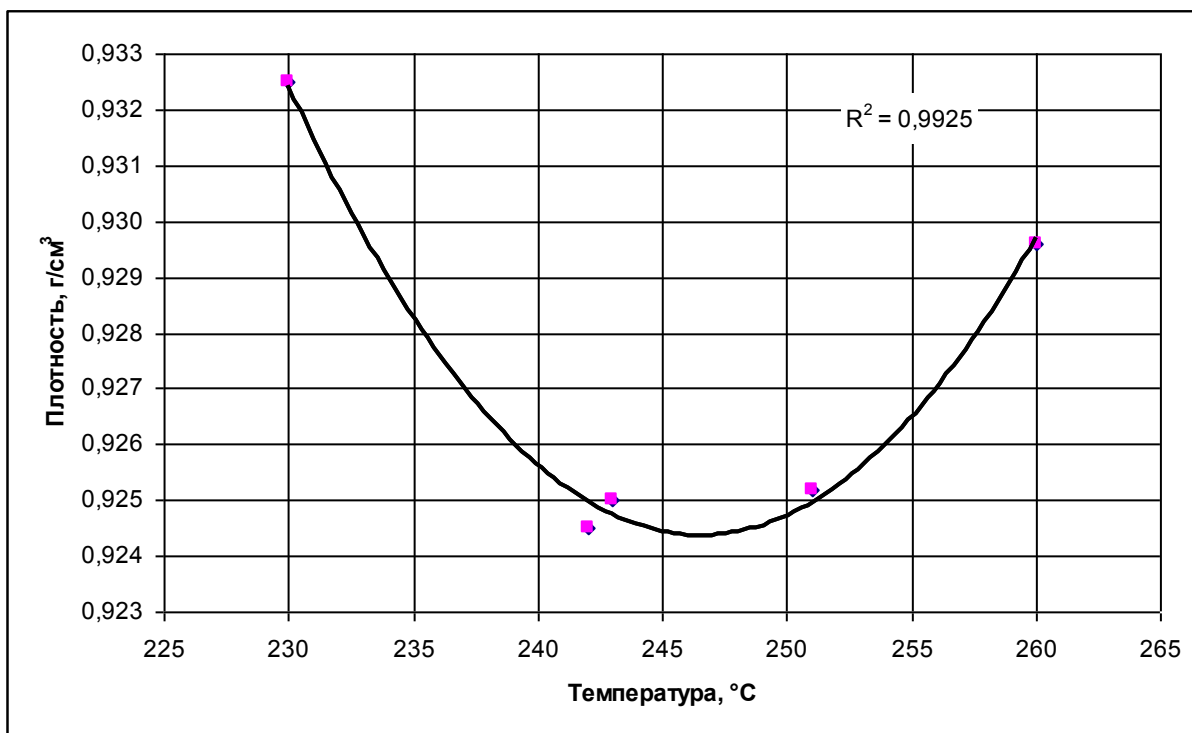


Рис. 20. Взаимосвязь между температурой начала кипения и плотностью обрабатываемого в АВС мазута.

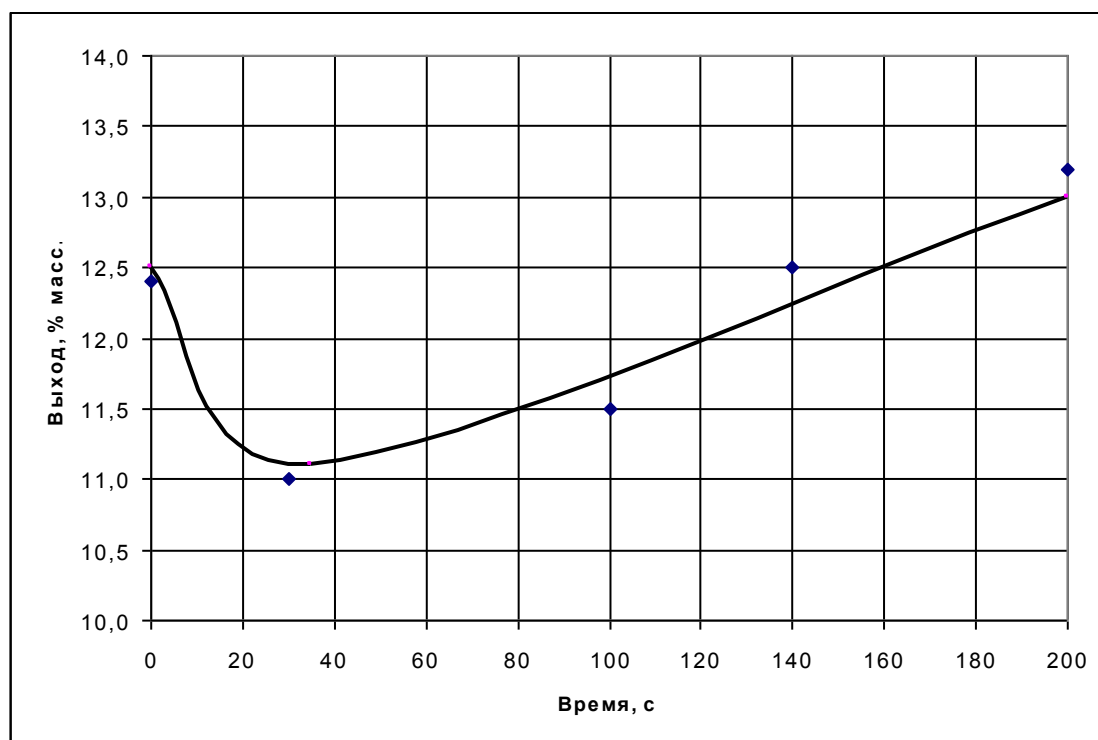


Рис. 21. Характер изменения выхода фракции, выкипающей в пределах НК-360°С, от времени воздействия магнитного поля.

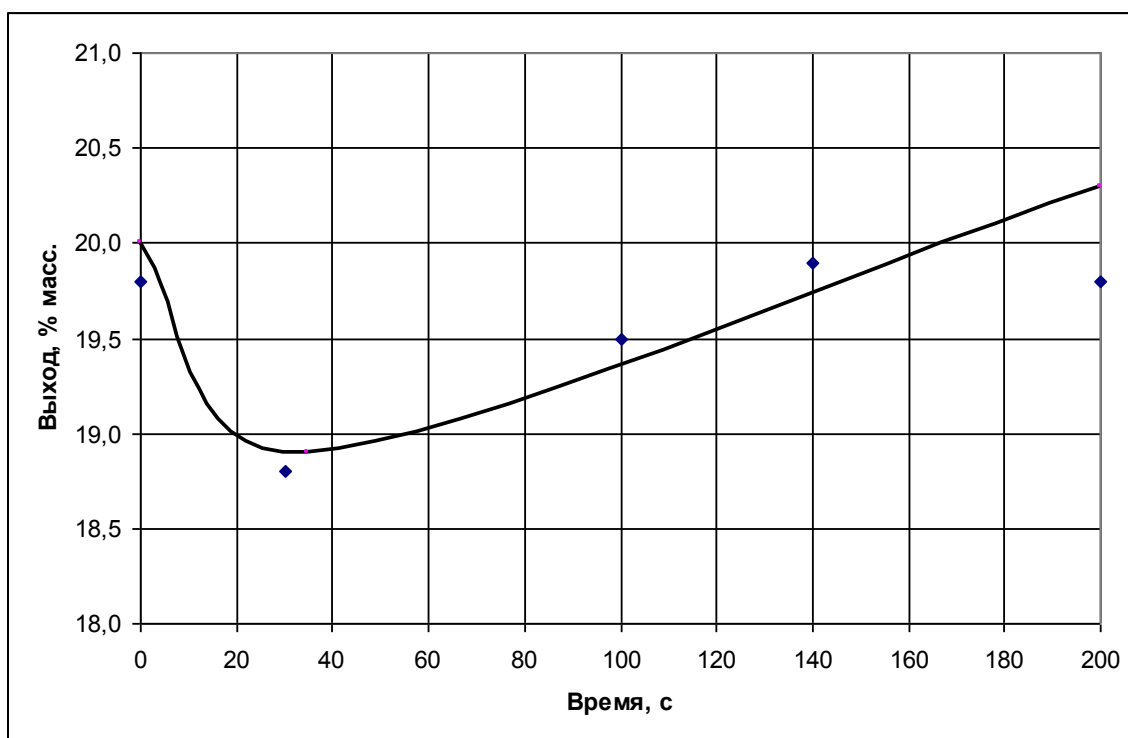


Рис. 22. Характер изменения выхода фракции, выкипающей в пределах 360-430°C, от времени воздействия магнитного поля.

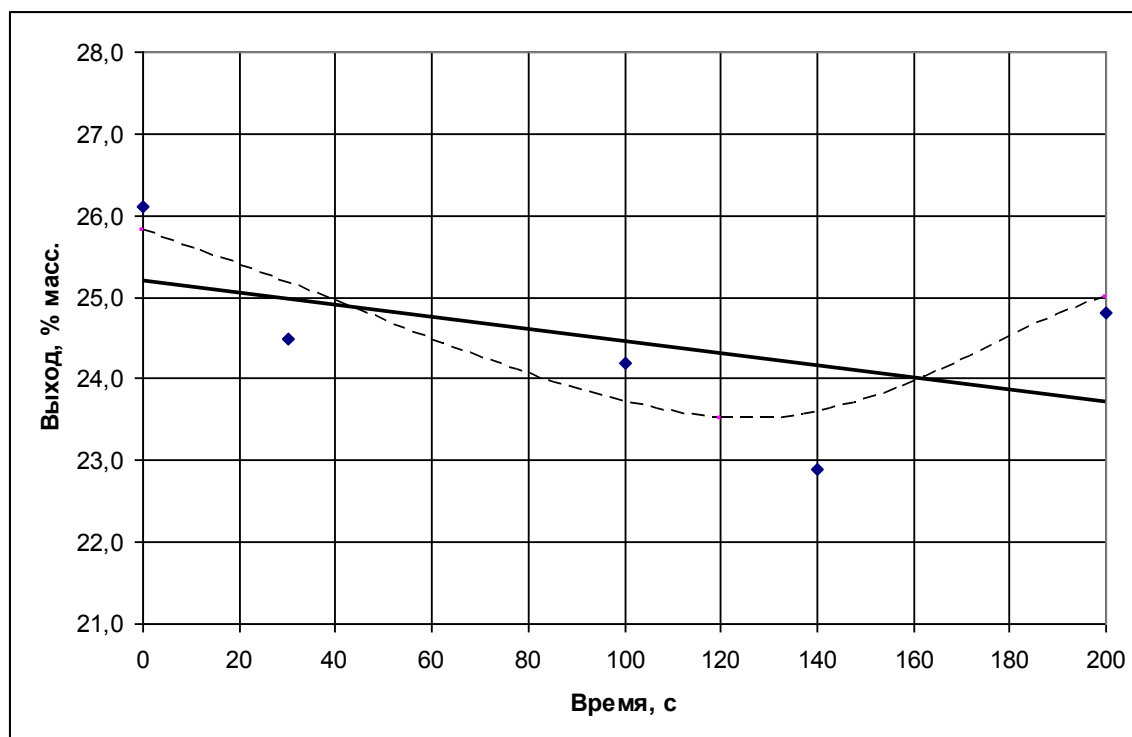


Рис. 23. Характер изменения выхода фракции, выкипающей в пределах 430-500°C, от времени воздействия магнитного поля.

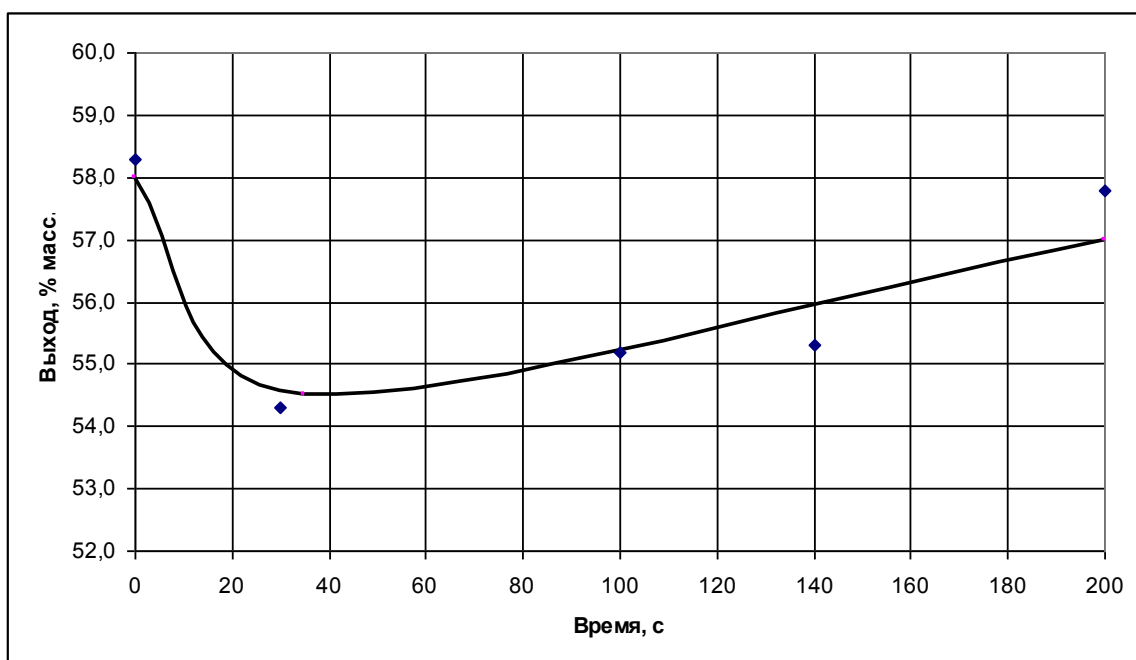


Рис. 24. Характер изменения выхода широкой фракции, выкипающей в пределах НК-500°С, от времени воздействия магнитного поля.

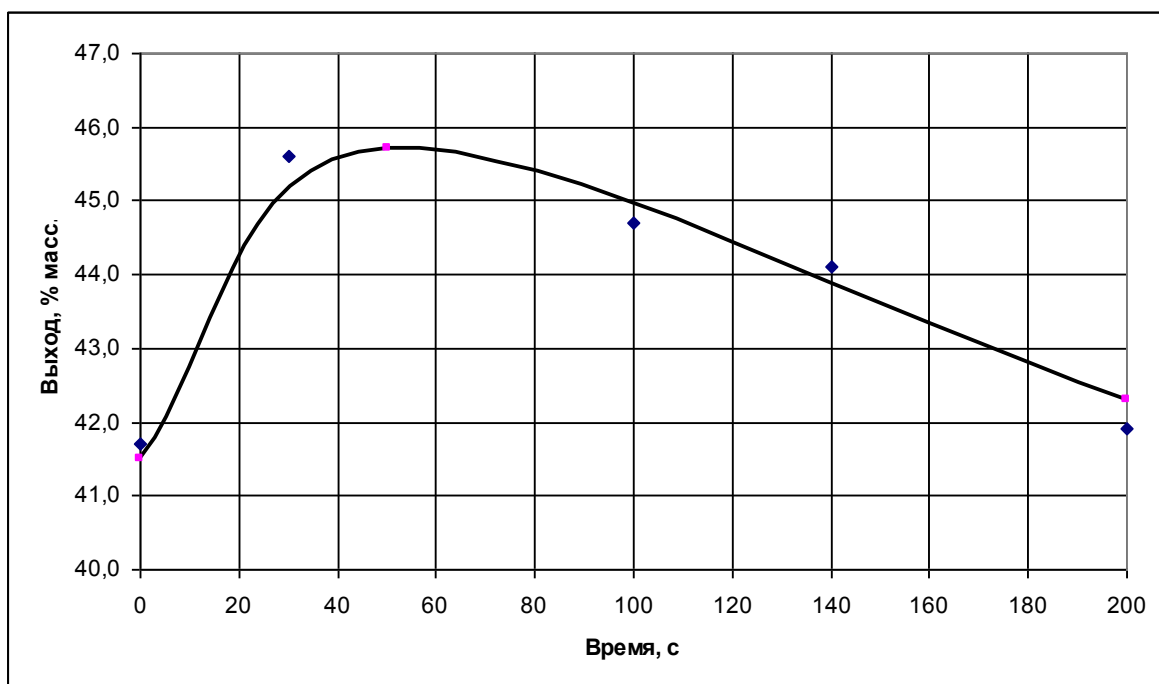


Рис. 25. Характер изменения выхода остатка, выкипающего выше 500°С, от времени воздействия магнитного поля.

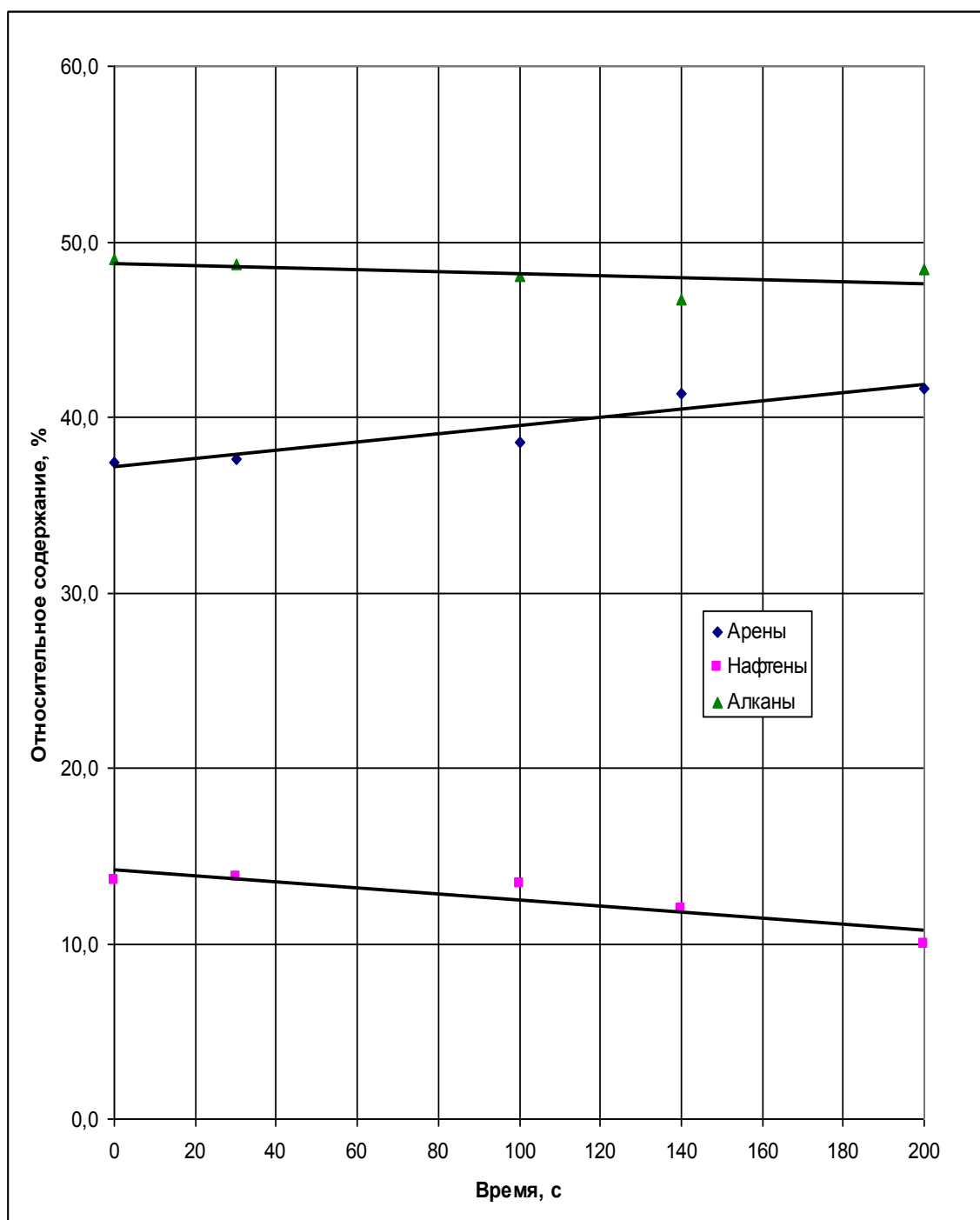


Рис. 26. Характер изменения относительного содержания основных классов углеводородов в широкой фракции НК-500°С мазута от времени воздействия магнитного поля.

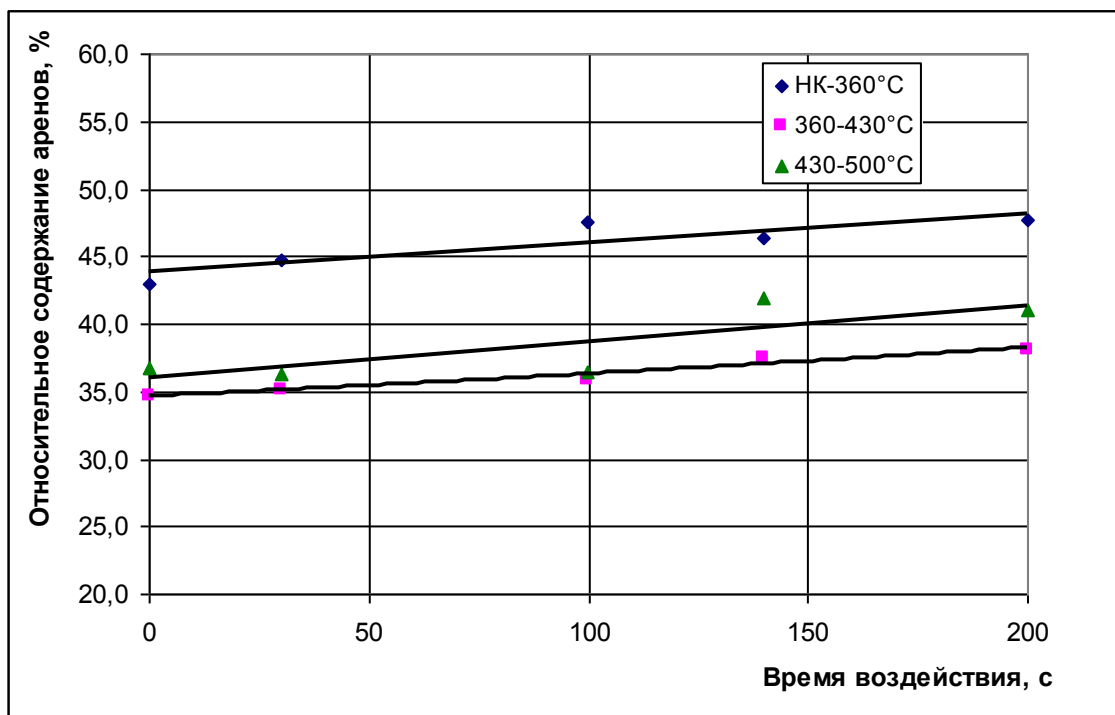


Рис. 27. Характер изменения относительного содержания ароматов в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля.

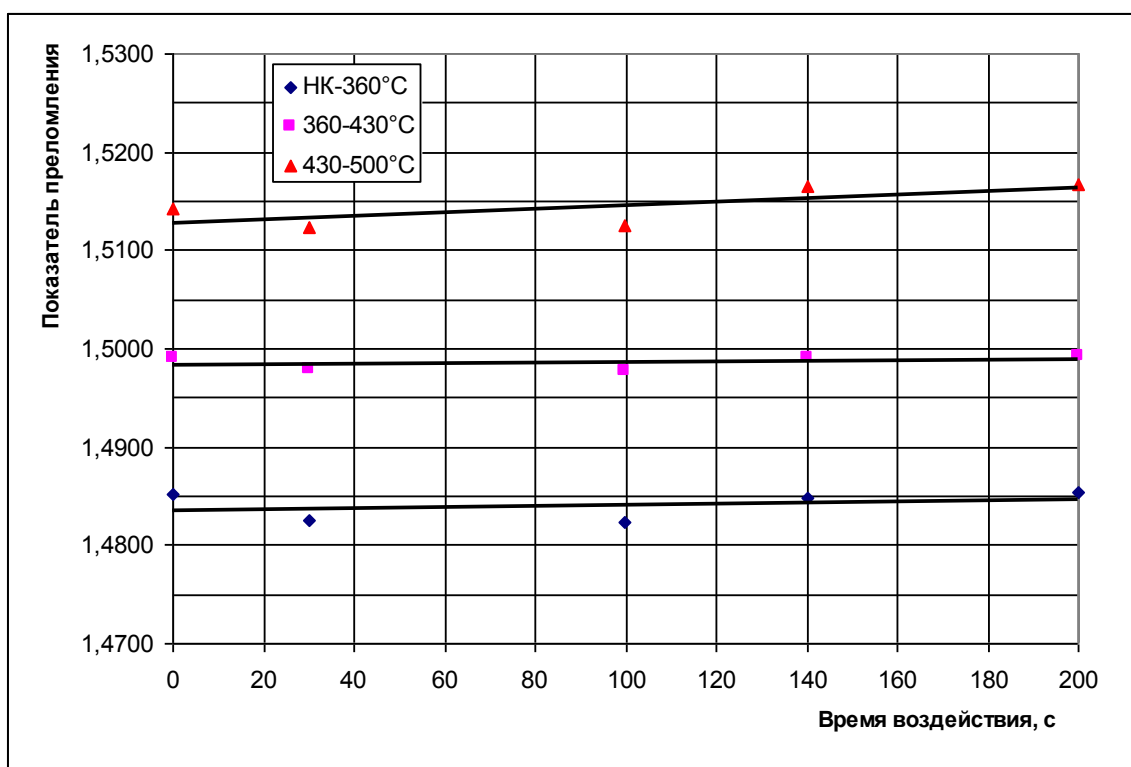


Рис. 28. Характер изменения показателя преломления n_d^{20} дистиллатных фракций мазута М-100 от времени воздействия магнитного поля.

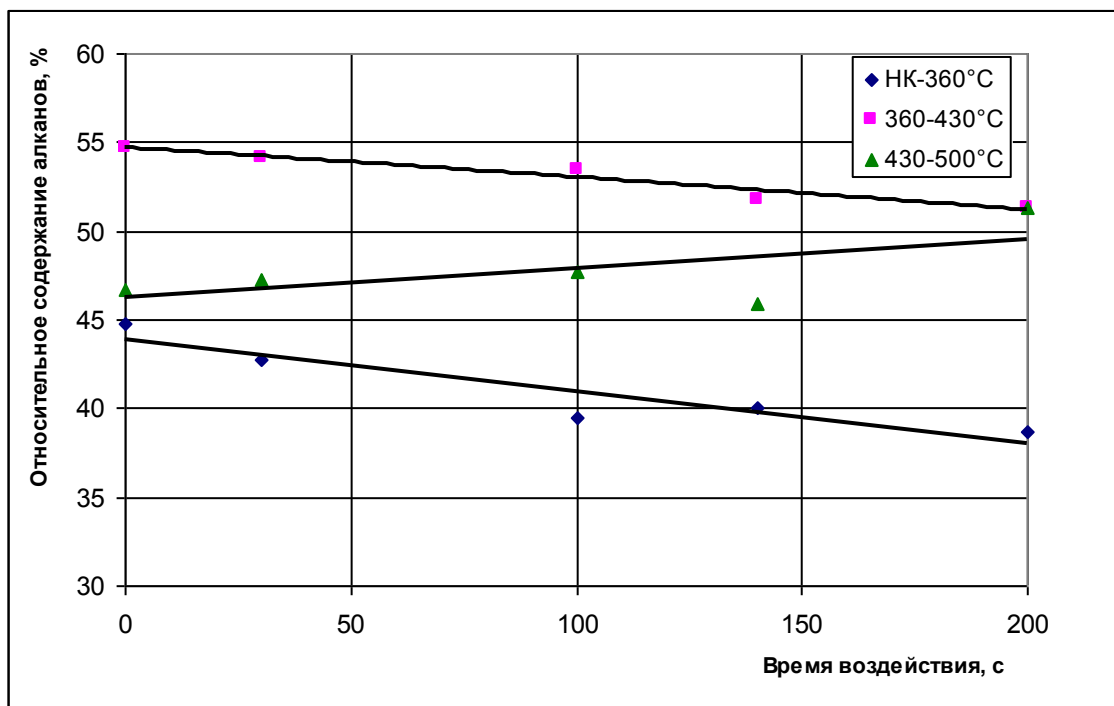


Рис. 29. Характер изменения относительного содержания алканов в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля.

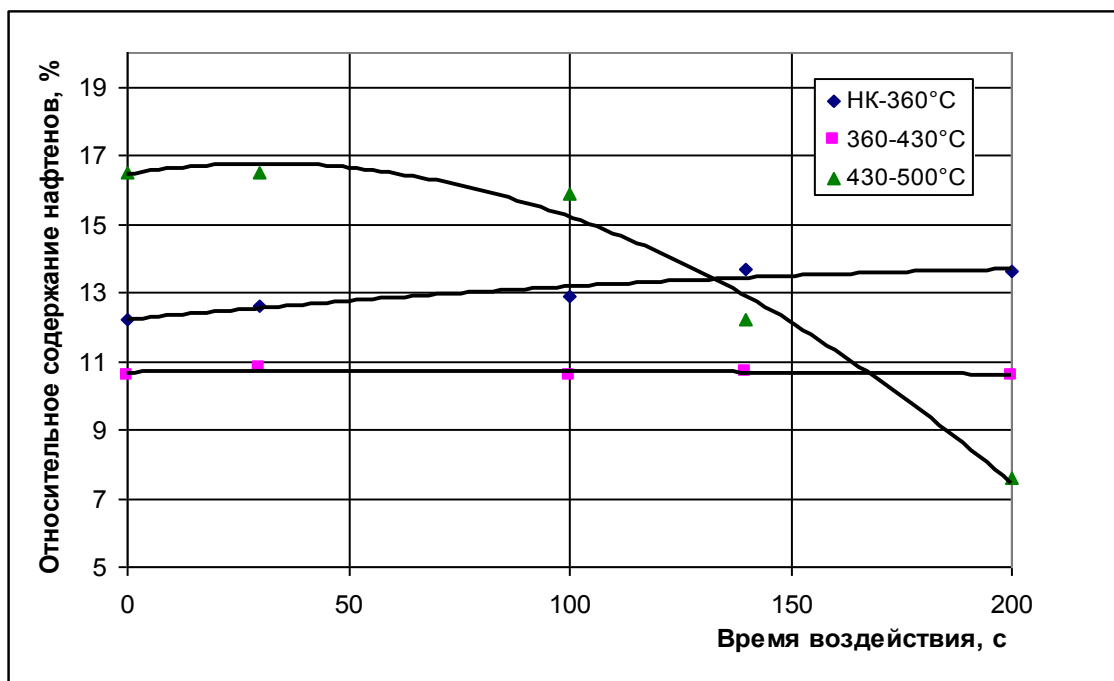


Рис. 30. Характер изменения относительного содержания нафтенев в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля.

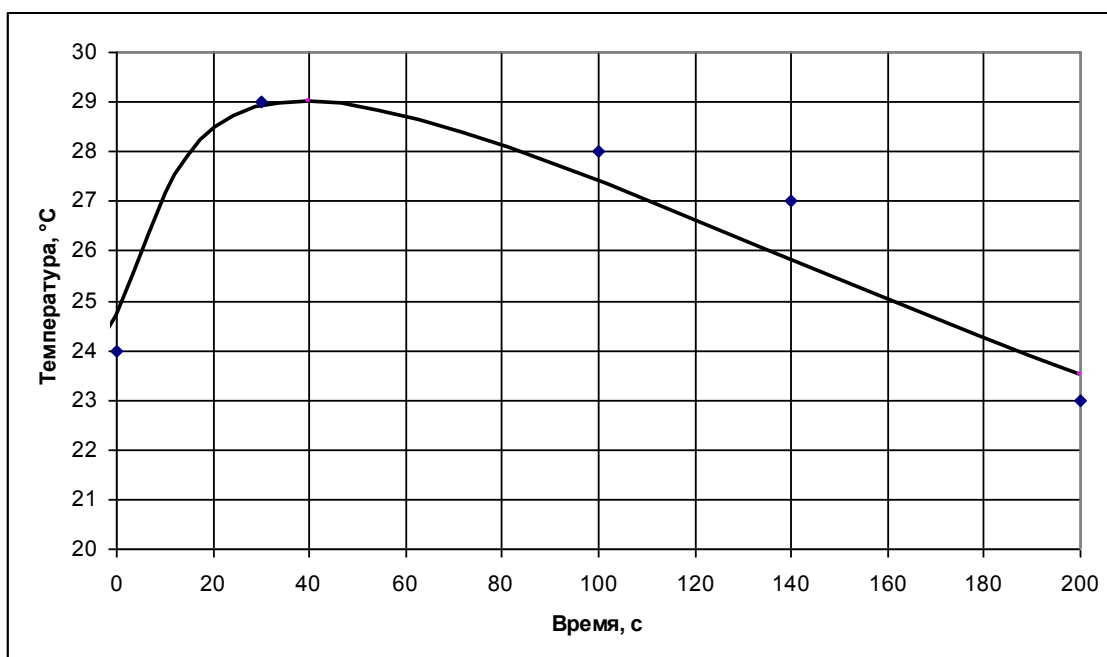


Рис. 31. Характер изменения температуры размягчения по методу КиШ от времени воздействия магнитного поля для остатков выше 500°C

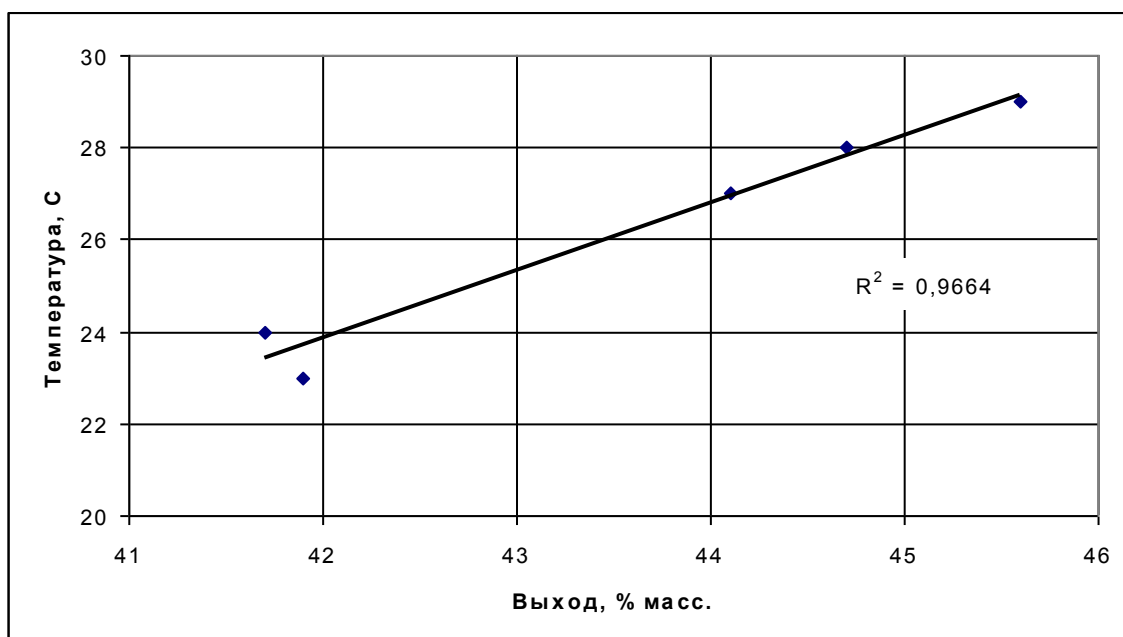


Рис. 32. Взаимосвязь между выходом тяжелого остатка вакуумной разгонки мазута и его температурой размягчения по методу КиШ.

3.1.2. *Обработка в присутствии ферромагнитных элементов.*

Результаты обработки мазута М-100 в аппарате с вихревым слоем в присутствии ферромагнитных элементов представлены в табл. 17,18.

Таблица 17.

Результаты обработки мазута М-100.

Показатели	Время воздействия, с						
	0	30	60	100	140	180	200
Плотность при 20°C, г/см ³							
	0,9250	0,9296	0,9286	0,9291	0,9259	0,9327	0,9262
Начало кипения, °С							
	243	238	268	256	249	247	249
Фракционный состав, % масс.							
НК- 360°C	12,4	13,0	9,1	12,6	10,3	12,3	12,0
360 -430°C	19,8	18,4	22,6	20,7	21,2	21,4	20,5
430 - 500°C	26,1	23,5	26,6	23,6	24,8	26,3	23,8
ΣНК-500	58,3	54,9	58,3	56,9	56,3	59,9	56,3
>500°C	41,7	44,9	41,0	42,2	43,5	39,8	43,3
Потери	0,2	0,2	0,7	0,9	0,2	0,4	0,4
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Показатель преломления, n _d ²⁰							
НК- 360°C	1,4852	1,4856	1,4822	1,4850	1,4826	1,4840	1,4846
360 -430°C	1,4990	1,4988	1,4968	1,4981	1,4974	1,4962	1,4987
430 - 500°C	1,5142	1,5130	1,5150	1,5161	1,5152	1,5168	1,5156
Температура размягчения остатка >500°C по КиШ, °С							
	24	25	27	25	26	22	24

Таблица 18.

Относительное содержание основных классов углеводородов в дистиллатных фракциях мазута М-100.

Показатель	Время воздействия, с				
	0	30	100	140	200
Относительное содержание аренов во фракции, %					
НК- 360°C	46,3	43,5	45,9	47,9	48,3
360 -430°C	42,5	34,8	38,2	41,7	38,1
430 - 500°C	42,0	36,3	37,4	39,7	43,6
Относительное содержание нафтенов во фракции, %					
НК- 360°C	13,4	12,3	13,1	13,5	13,4
360 -430°C	10,4	10,5	11,1	11,0	10,7
430 - 500°C	10,2	17,1	13,2	12,6	11,8
Относительное содержание алканов во фракции, %					
НК- 360°C	40,3	44,2	41,0	38,6	38,3
360 -430°C	47,1	54,7	50,7	47,3	51,2
430 - 500°C	47,8	46,6	49,5	47,7	44,6
Относительное содержание аренов во фракции НК-500, %					
	37,4	37,5	39,6	42,0	42,6
Относительное содержание нафтенов во фракции НК-500, %					
	13,6	13,8	12,5	12,2	11,7
Относительное содержание алканов во фракции НК-500, %					
	49,0	48,7	48,4	45,8	45,7

Введение в реакционную систему ферромагнитных элементов, которые под влиянием внешнего электромагнитного поля начинают взаимодействовать между собой и средой, создает вихревой слой. Совокупность факторов воздействия (в первую очередь, ультразвуковые колебания и вызванные ими явления кавитации) должна препятствовать упорядочению элементов системы и формированию новой надмолекулярной структуры под воздействием собственно электромагнитного поля. Кроме этого, выделение энергии при схлопывании кавитационных пузырьков приводит к появлению свободных радикалов [11] и создает предпосылки для свободнорадикальных реакций уже на этой стадии.

Такое антогонистическое влияние на образец нефтепродукта приводит, по нашему мнению, к изменению показателей процесса более хаотичному, чем только при воздействии электромагнитного поля.

В отличие от отмеченных ранее тенденций введение ферромагнитных частиц при увеличении времени обработки в АВС приводит к одновременному возрастанию плотности (рис.33) и температуры начала кипения (рис.34). В качестве позитивного влияния ферромагнитных элементов отметим устойчивую тенденцию к увеличению выхода широкой дистиллатной фракции НК-500°С (рис.35) и антибатный характер изменения выхода тяжелого остатка (рис. 36).

Следствием одновременного воздействия электромагнитного поля и механодеструкции под воздействием кавитации ($\tau=200\text{с}$) можно считать пусть и незначительное (с 11,2 до 13,9 % отн.) увеличение по сравнению с исходным образцом аренов в широкой дистиллатной фракции, полученной при фракционировании мазута М-100 (рис.37).

На рис. 38 – 41 приведены зависимости относительного содержания аренов, алканов и нафтеносов в узких дистиллатных фракциях, а также показателей преломления этих фракций с увеличением продолжительности воздействия.

Относительно температуры размягчения (метод КиШ) тяжелого остатка $>500^{\circ}\text{C}$ можно отметить, что за счет наличия ферромагнитных элементов диапазон изменения этого показателя составляет 4°C , в то время как под влиянием только электромагнитного поля он изменяется в интервале 6°C (рис.42, 31). В последнем случае температура размягчения при увеличении выхода кубового остатка возрастает более заметно (рис.32, 43).

Таким образом, показано, что суммарное воздействие электромагнитного поля и вихревого слоя ферромагнитных элементов более выгодно с точки зрения увеличения выхода широкой фракции НК – 500°C . Поэтому для обработки мазутов другого состава целесообразно применять комплексное воздействие электромагнитного поля и помещенных в него элементов.

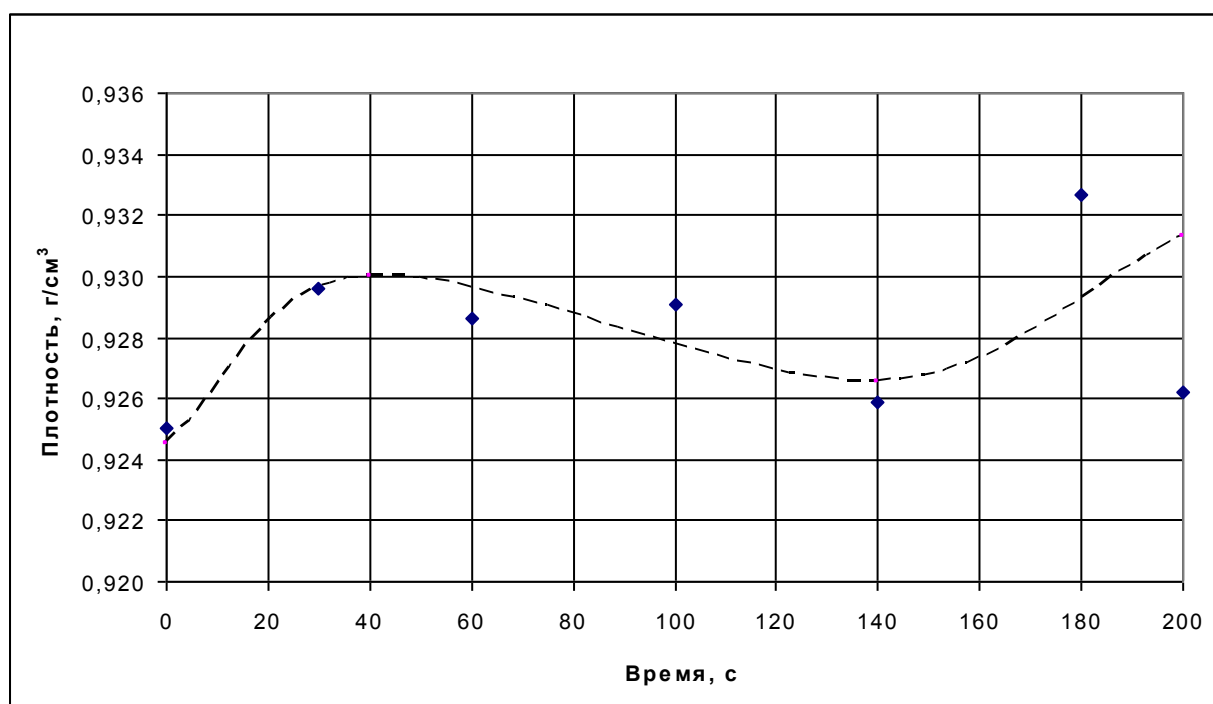


Рис. 33. Характер изменения плотности мазута от времени воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

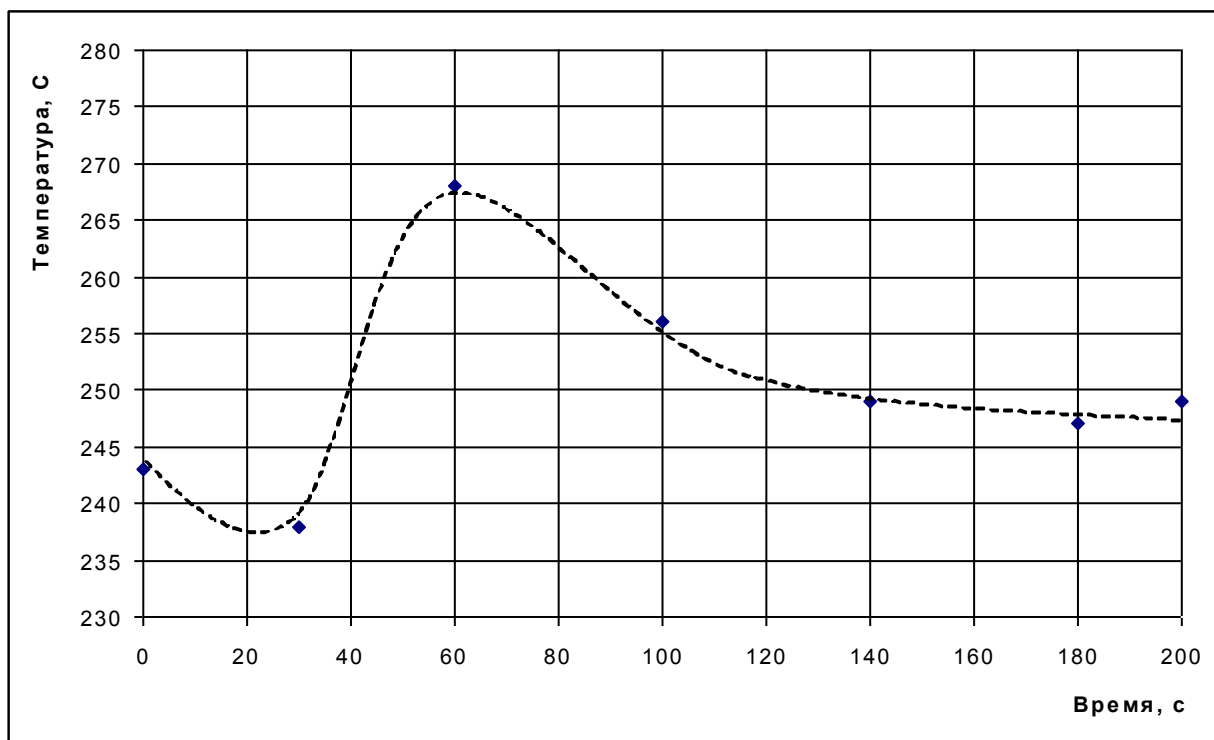


Рис. 34. Характер изменения температуры начала кипения от времени воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

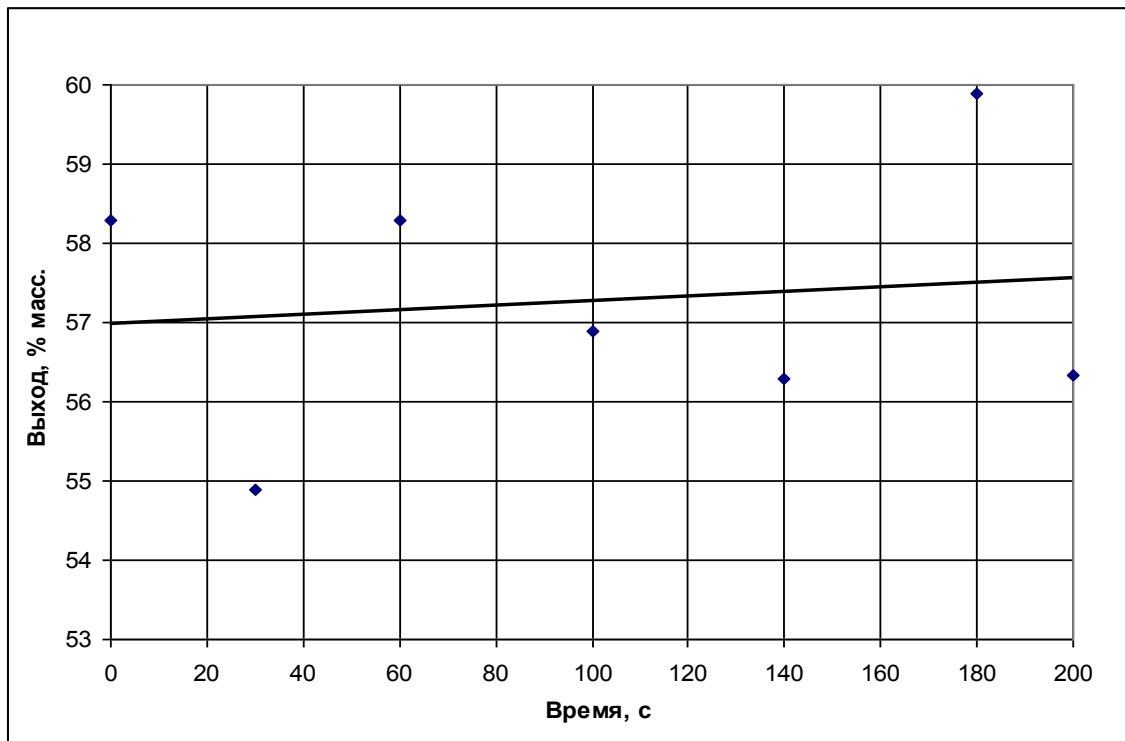


Рис. 35. Характер изменения выхода фракции, выкипающей в пределах НК-500°С, от времени обработки в АВС в присутствии ферромагнитных элементов.

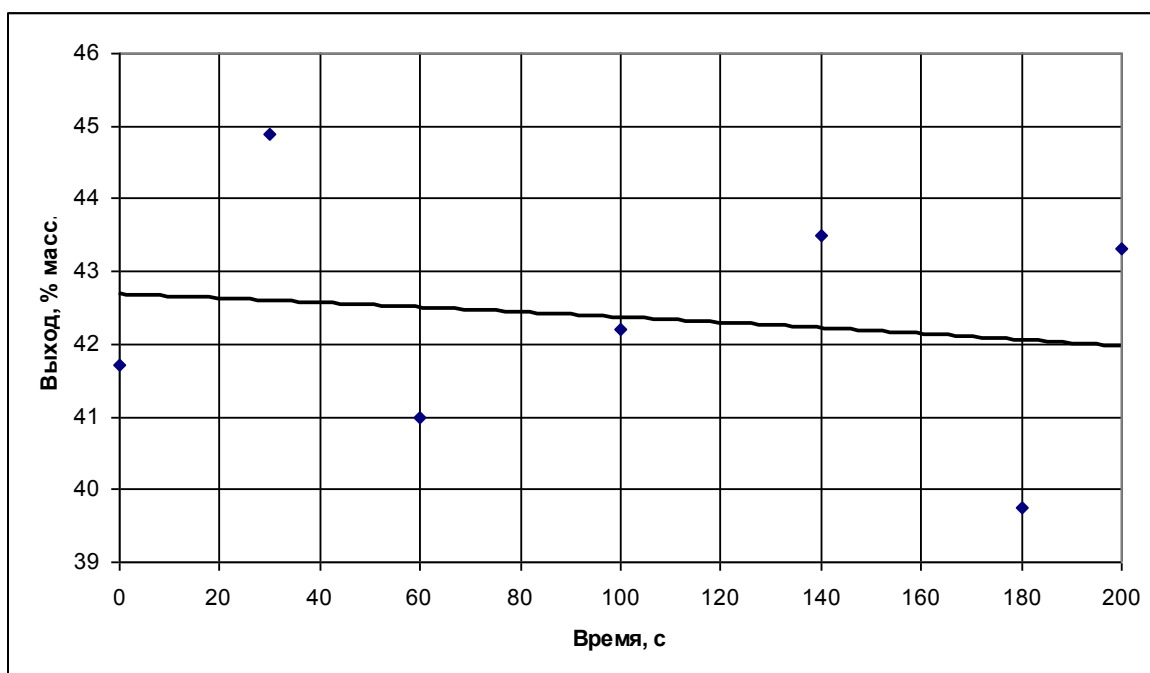


Рис. 36. Характер изменения выхода остатка, выкипающего выше 500°С, от времени обработки в АВС в присутствии ферромагнитных элементов.

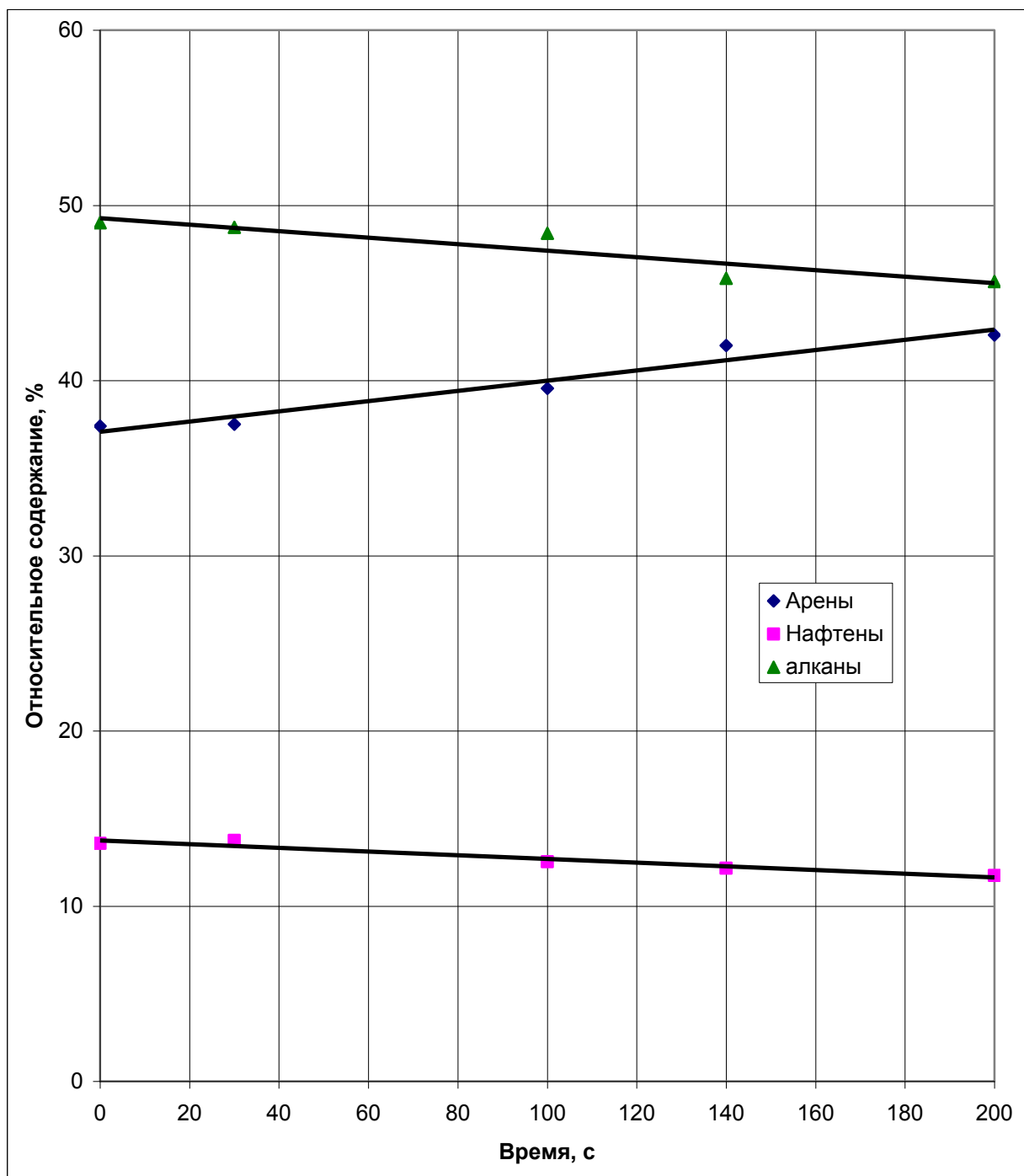


Рис. 37. Характер изменения относительного содержания основных классов углеводородов в широкой фракции НК-500°С мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

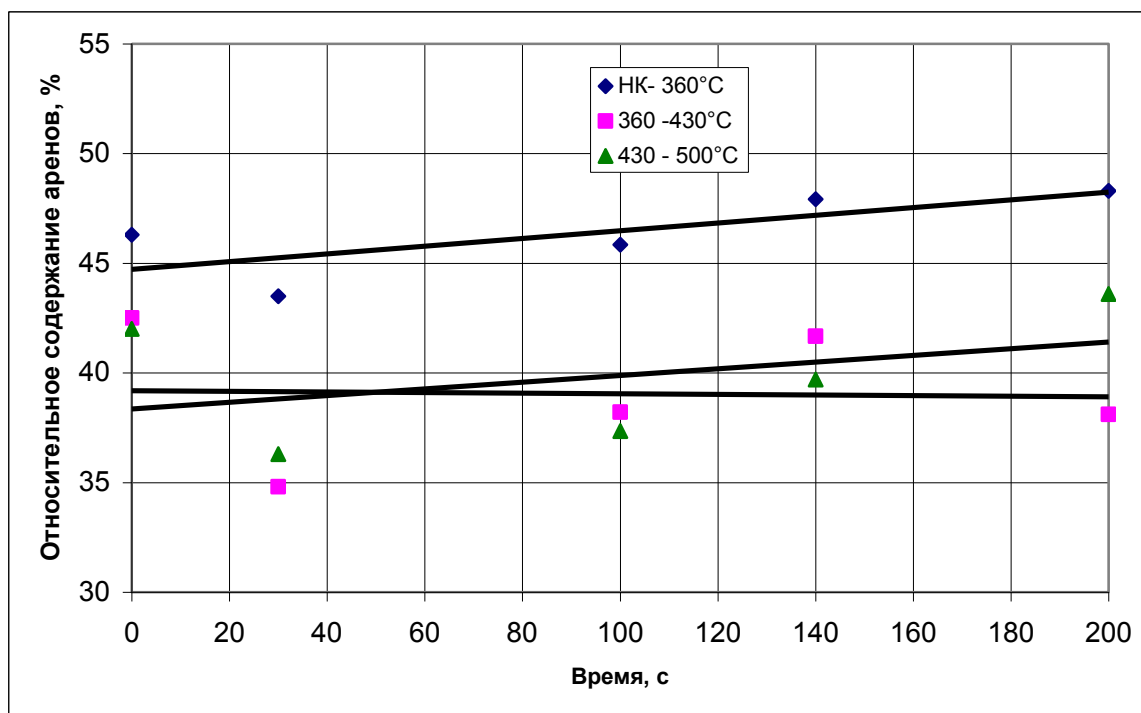


Рис. 38. Характер изменения относительного содержания аромов в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

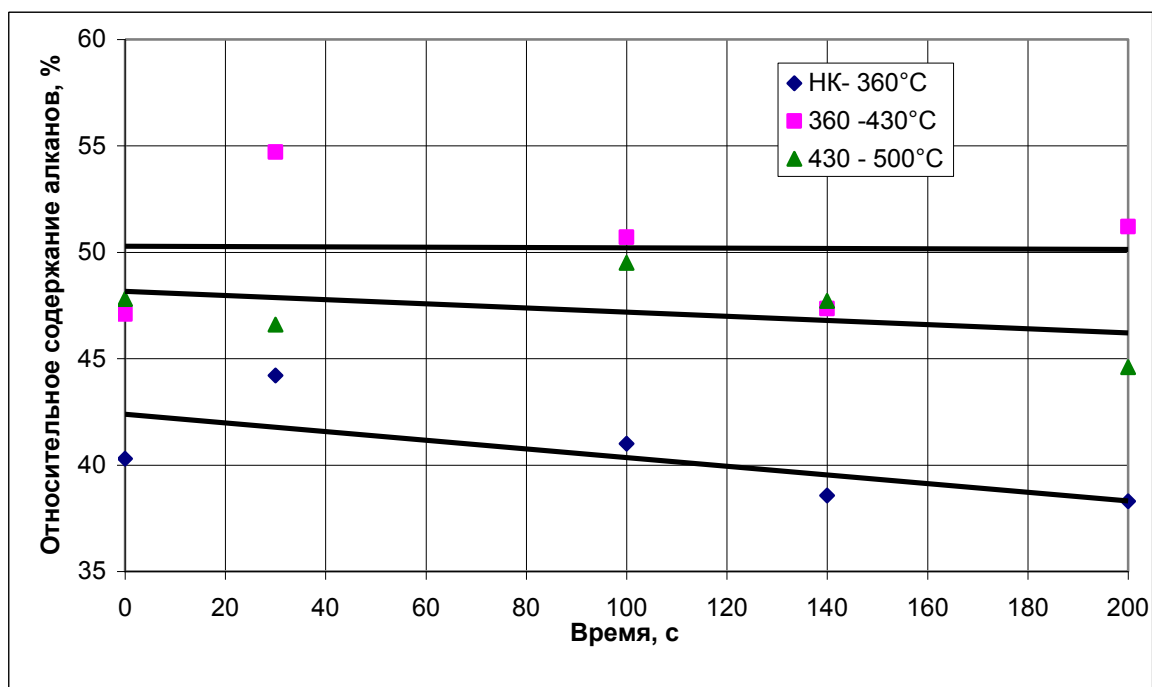


Рис. 39. Характер изменения относительного содержания алканов в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

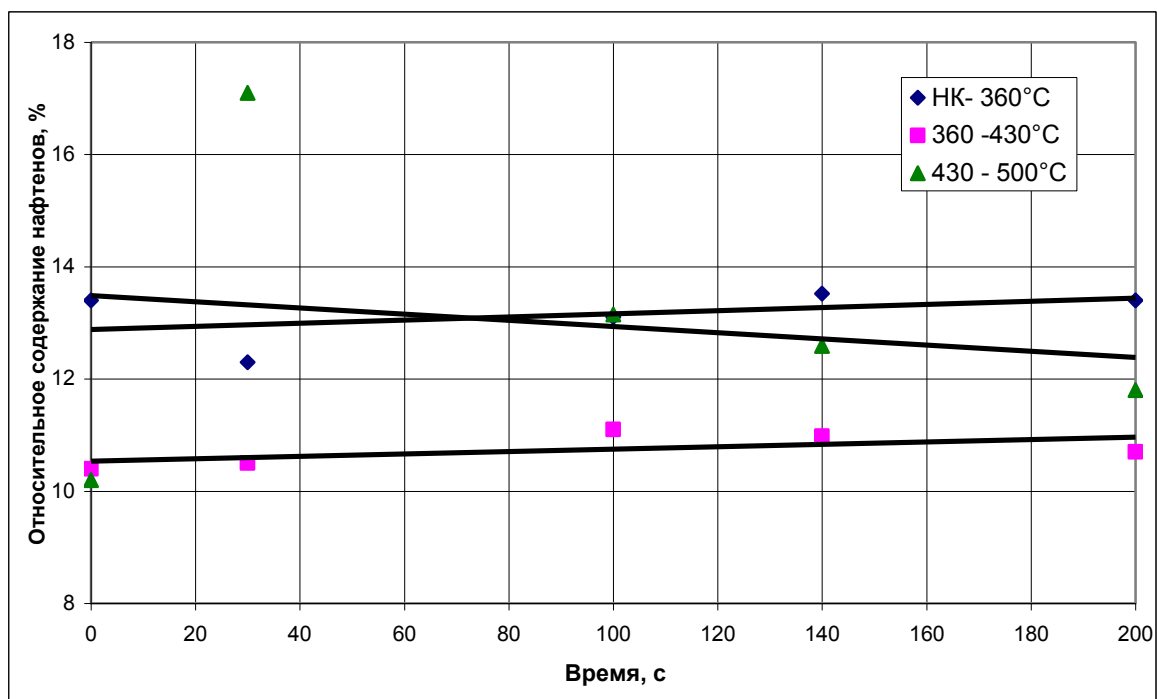


Рис. 40. Характер изменения относительного содержания нафтенев в дистиллатных фракциях мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

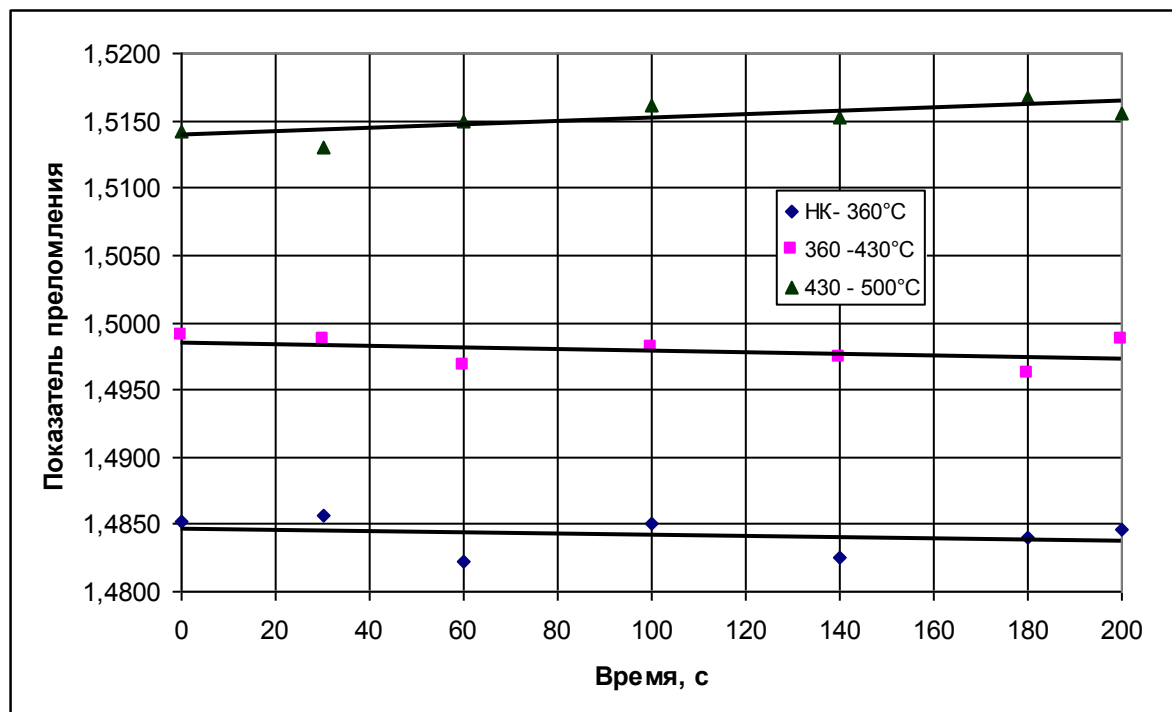


Рис. 41. Характер изменения показателя преломления n_d^{20} дистиллатных фракций мазута М-100 от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

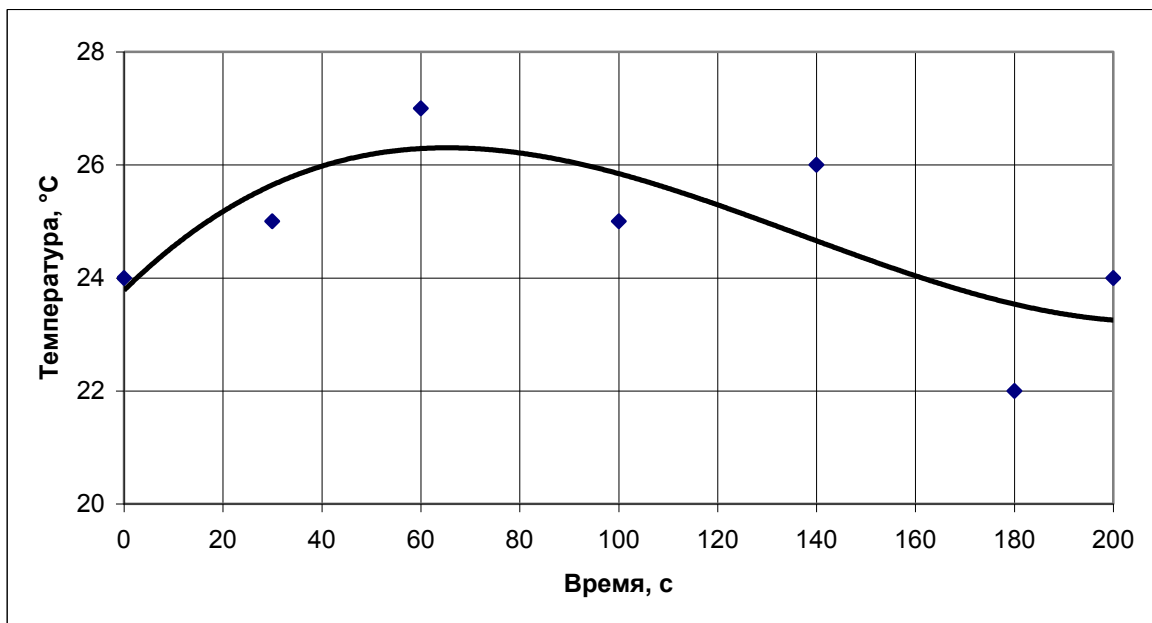


Рис. 42. Характер изменения температуры размягчения по методу КиШ от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов для остатков выше 500 °С .

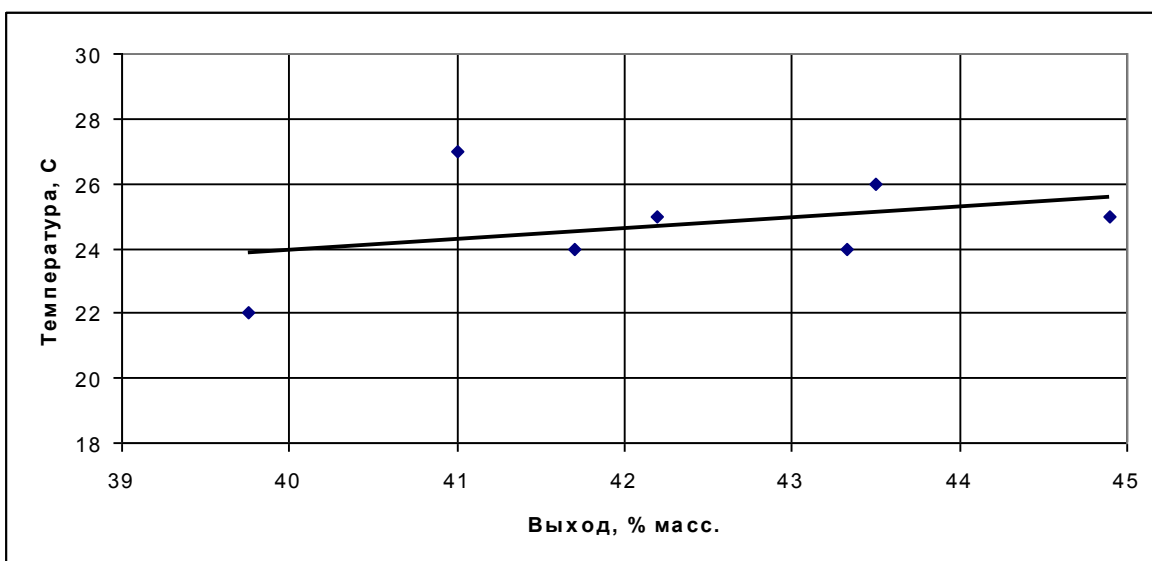


Рис. 43. Характер изменения температуры размягчения по КиШ от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов для остатков выше 500 °С .

3.2. Прямогонный мазут, выработанный на предприятии «Орскнефтеоргсинтез» из смеси нефтей Шкаповского месторождения Башкортостана.

Результаты обработки данного образца мазута в аппарате с вихревым слоем в присутствии ферромагнитных элементов представлены в табл. 19.

Таблица 19.

Результаты обработки образца мазута во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных элементов.

Показатель	Время, с			
	0	30	60	200
Плотность при 20°C, г/см ³				
	0,9430	0,9436	0,9438	0,9455
Начало кипения, °C				
	298	304	311	312
Фракционный состав, % масс.				
НК- 360°C	5,8	5,0	3,1	3,6
360 -430°C	17,1	21,3	21,6	19,1
430 - 500°C	25,3	26,0	29,8	29,8
ΣНК-500	48,2	52,3	54,5	52,5
>500°C	51,8	47,6	45,4	47,4
Потери	0,0	0,1	0,1	0,1
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0
Показатель преломления, n _d ²⁰				
НК- 360°C	1,4948	1,4930	1,4914	1,4918
360 -430°C	1,4993	1,5000	1,5000	1,5002
430 - 500°C	1,5120	1,5040	1,5145	1,5148
Относительное содержание углеводородов во фракции НК-500°C, %				
Арены	37,1	38,0	39,2	37,6
Нафтены	11,4	11,6	12,5	12,8
Алканы	51,5	50,4	48,3	49,7
Температура размягчения по КиШ, °C				
	23	25	23	24

Отмечено, что с увеличением продолжительности воздействия в АВС, увеличивается плотность образца мазута (рис.44). Это можно объяснить образованием продуктов уплотнения смолисто-асфальтовых компонентов. Это подтверждается увеличением температуры начала кипения (рис.45).

Выявлено, что с увеличением времени обработки в АВС, увеличивается выход широкой фракции НК-500°C (рис.46), достигая максимума при

времени обработки 60 сек. Следует также отметить, что при этом суммарный выход из прямогонного мазута увеличился на 6,3 % масс. (на 13 % отн.).

Дальнейшее увеличение времени ведет к снижению данного показателя. Это объясняется протекающими реакциями деструкции парафиновых углеводородов в результате воздействия ферромагнитных элементов, а также наличием в сырье ПМЦ, представленных ванадилпорфиринами и свободными радикалами. Причем концентрация этих частиц в исходном сырье в 1,8 раза выше по сравнению с М-100.

В сравнении с мазутом М - 100 обработка в АВС с ферромагнитными элементами прямогонного мазута из нефти Шкаповского месторождения не сопровождается устойчивым увеличением относительного содержания аренов во фракции НК-500°С (рис.47). Отмечено незначительное увеличение концентрации нафтенев за счет соответствующего снижения содержания алканов, то есть протекания реакций циклизации.

При этом происходит увеличение показателя преломления в дистиллатных фракциях (рис. 48), выкипающих в пределах 360 - 430°С и 430-500°С.

Температура размягчения кубового остатка вакуумной разгонки изменяется в интервале 23 - 25°С, то есть практически постоянна (табл.19).

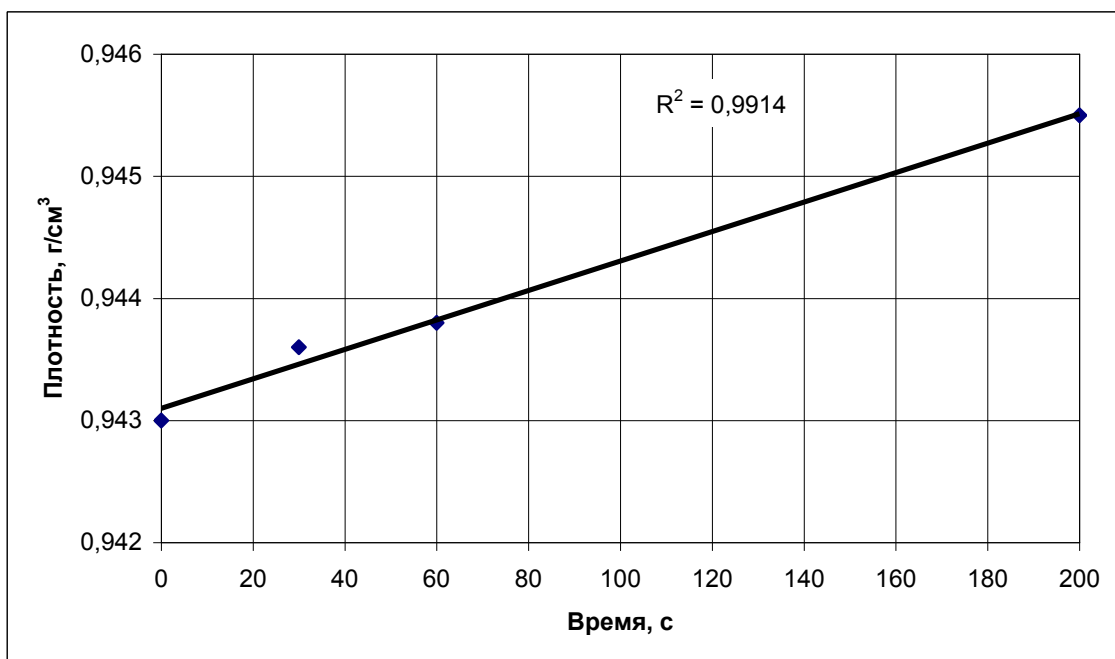


Рис. 44. Характер изменения плотности мазута от времени воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

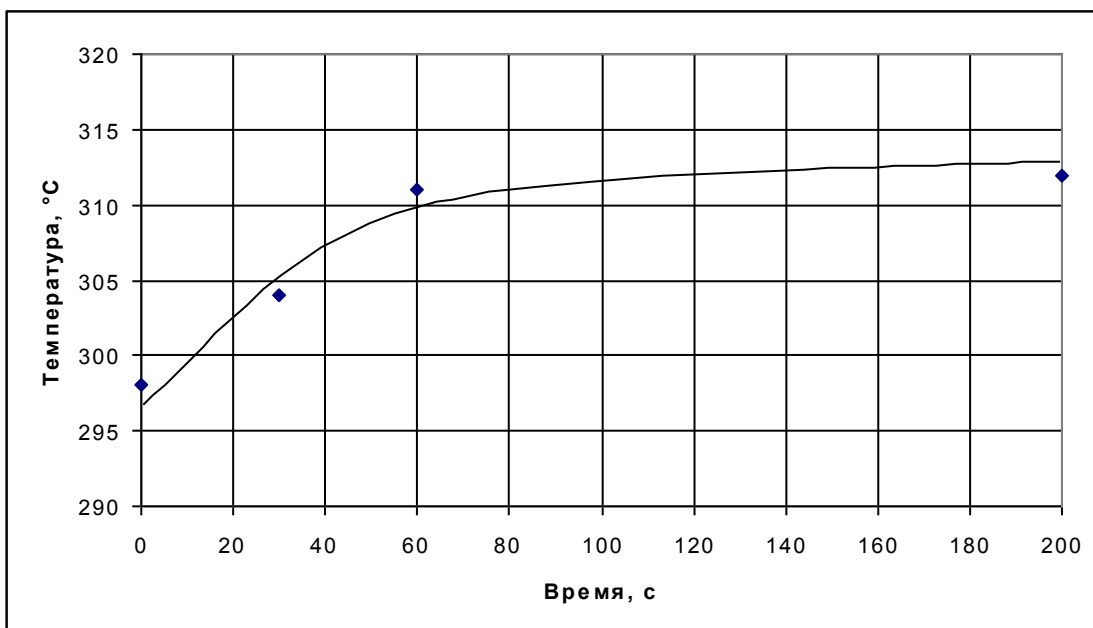


Рис. 45. Характер изменения температуры начала кипения от времени воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

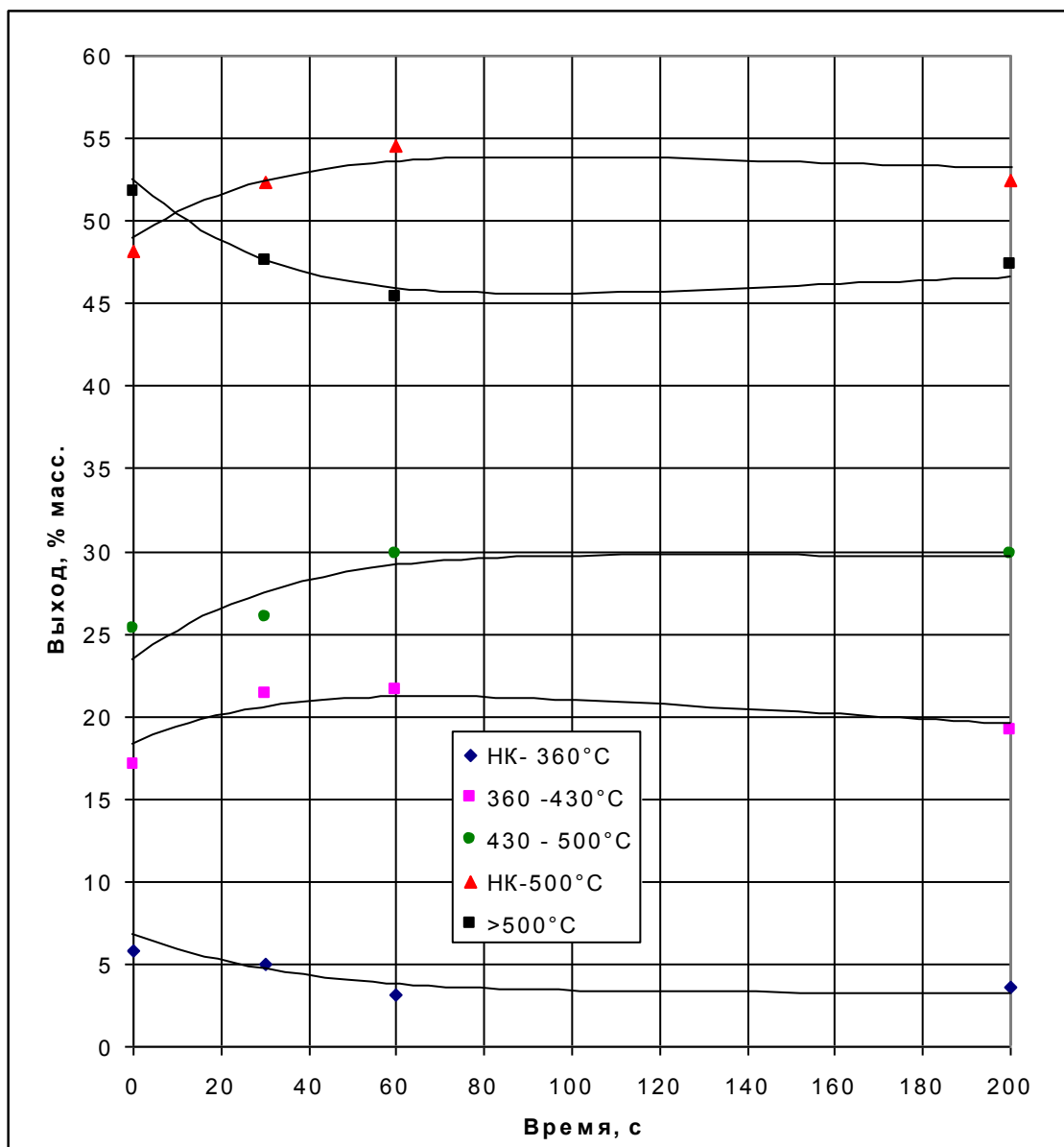


Рис. 46. Характер изменения выхода дистиллатных фракций мазута от времени обработки в АВС в присутствии ферромагнитных элементов.

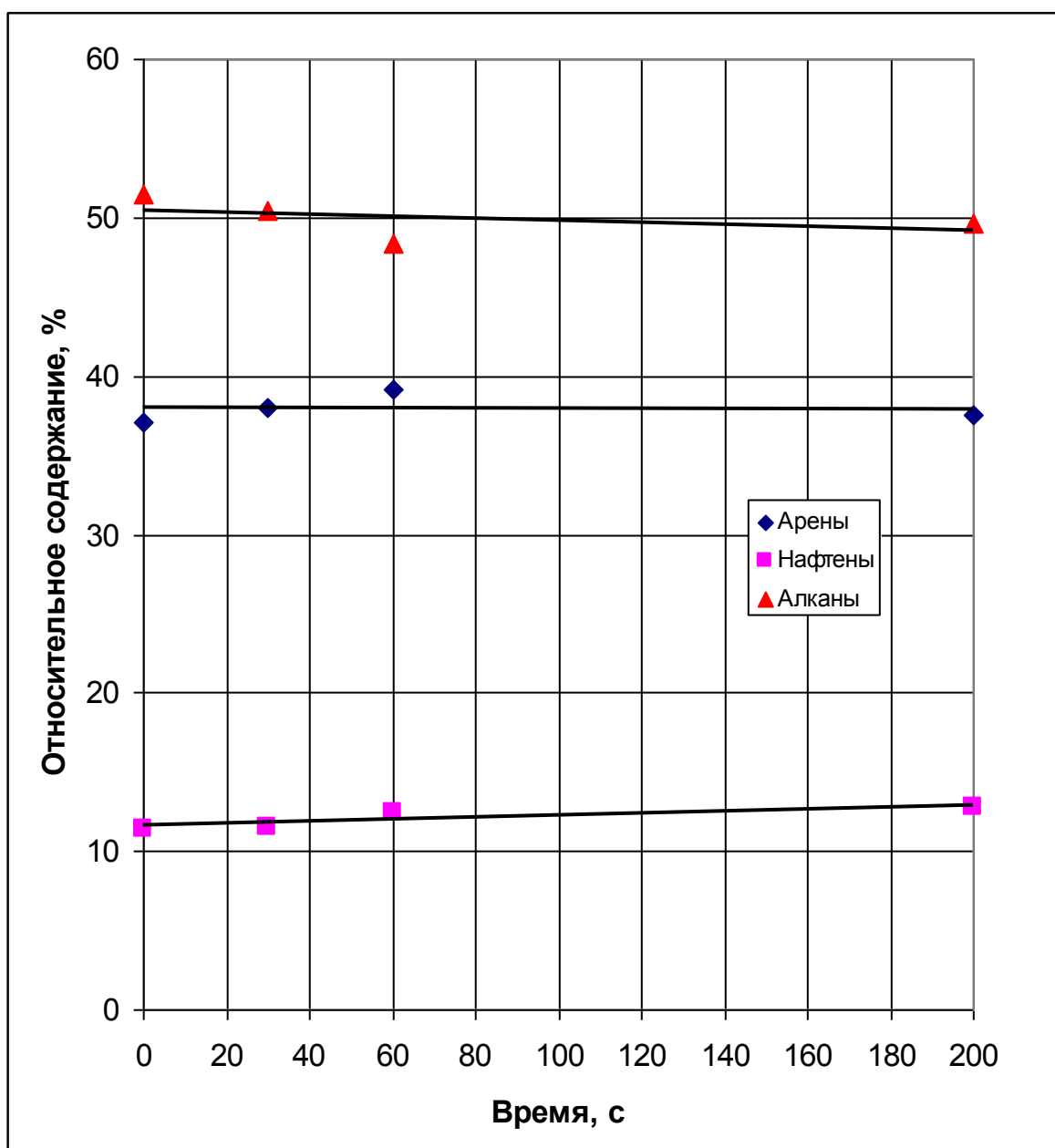


Рис. 47. Взаимосвязь между относительным содержанием основных классов углеводородов во фракции НК - 500°С и временем обработки мазута в АВС.

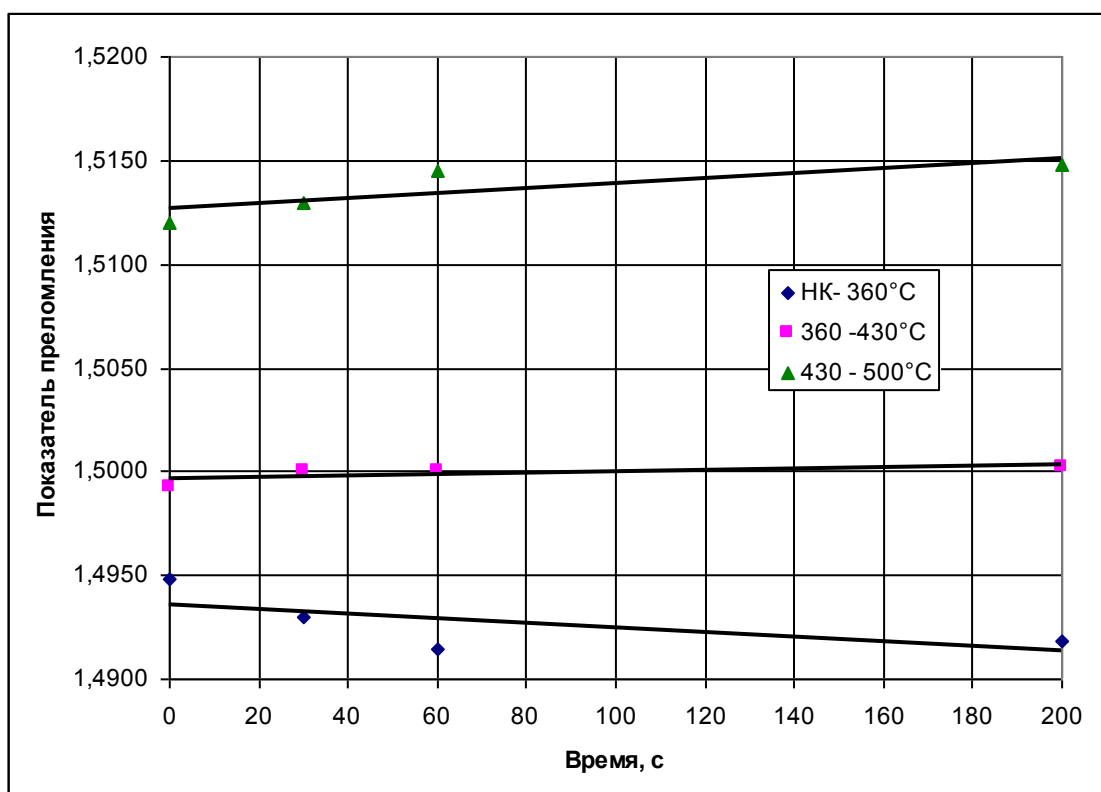


Рис. 48. Характер изменения показателя преломления n_d^{20} дистиллатных фракций мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

3.3. Прямогонный мазут, выработанный на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана.

Результаты обработки данного образца мазута в аппарате с вихревым слоем в присутствии ферромагнитных элементов представлены в табл. 20.

В ходе исследования установлено, что при небольшом времени пребывания (30 сек) в АВС происходит увеличение плотности и температуры начала кипения (табл.20). Это связано с превалированием упорядочивания структуры за счет воздействия электромагнитного поля над механическим воздействием со стороны ферромагнитных элементов. При более длительной обработке (200 сек) происходит снижение температуры начала кипения и плотности, за счет разрушения созданных электромагнитным полем структур. Этим же и объясняется изменение вязкости тяжелого остатка, выкипающего $>500^{\circ}\text{C}$.

Таблица 20.

Результаты обработки образца мазута во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных элементов.

Показатель	Время, с		
	0	30	200
Плотность при 20°C, г/см ³			
	0,9589	0,9607	0,9594
Начало кипения, °С			
	264	267	249
Фракционный состав, % масс.			
НК- 360°C	7,3	5,6	11,1
360 -430°C	16,2	17,8	19,4
430 - 500°C	20,0	25,8	20,7
ΣНК-500°C	43,5	49,2	51,2
>500°C	56,4	50,4	48,7
Потери	0,1	0,4	0,1
Всего	100,0	100,0	100,0
Показатель преломления, n _d ²⁰			
НК- 360°C	1,4912	1,4890	1,4934
360 -430°C	1,5050	1,5040	1,5080
430 - 500°C	1,5178	1,5186	1,5212
Температура размягчения по КиШ, °С			
	31	35	33

Отмечено, что с увеличением продолжительности воздействия в АВС, происходит увеличение выхода широкой фракции НК-500°C и снижение выхода кубового остатка вакуумной разгонки (рис. 49). Отмеченные изменения связаны с наличием в сырье ПМЦ, причем их концентрация в исходном образце в 3 раза выше, по сравнению с М-100. Наличие в сырье ПМЦ способствует протеканию реакций по свободно-радикальному механизму. При этом наблюдается увеличение показателя преломления дистиллатных фракций мазута (рис. 50).

Выявленные закономерности могут быть объяснены протеканием реакций дегидроциклизации и уплотнения, а также реакциями крекинга в результате воздействия вращающегося слоя ферромагнитных элементов.

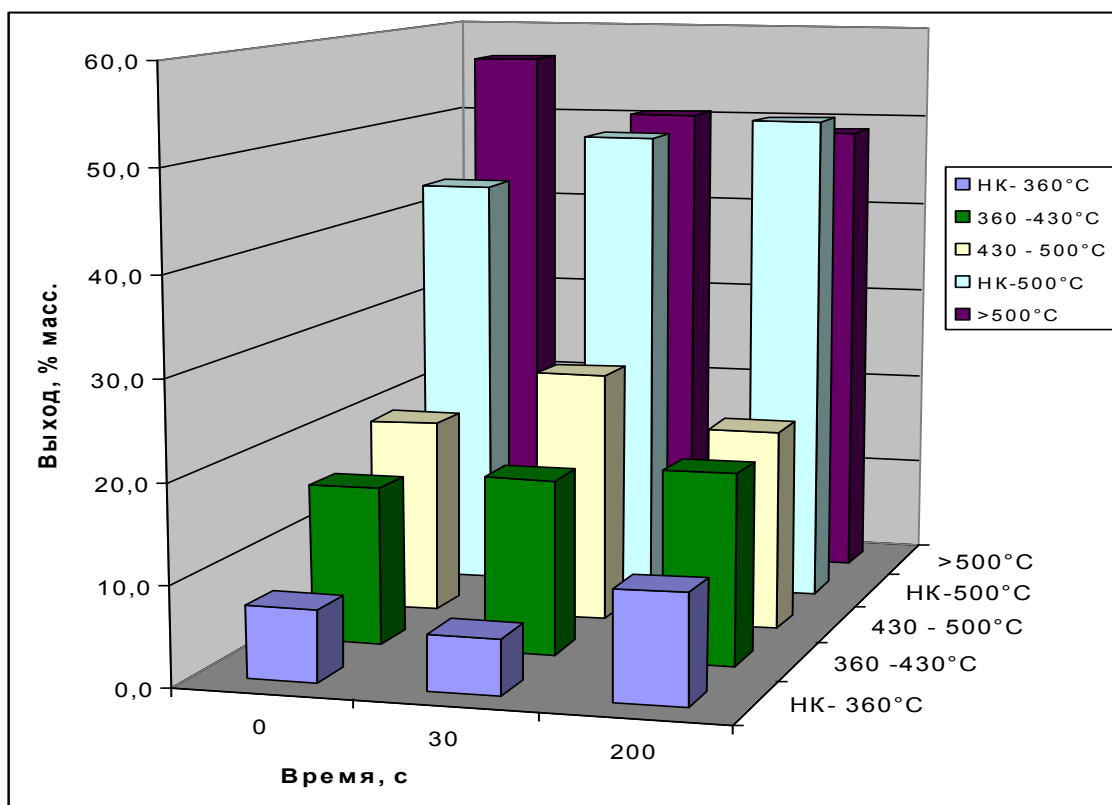


Рис. 49. Характер изменения выхода дистиллатных фракций мазута от времени обработки в АВС в присутствии ферромагнитных элементов.

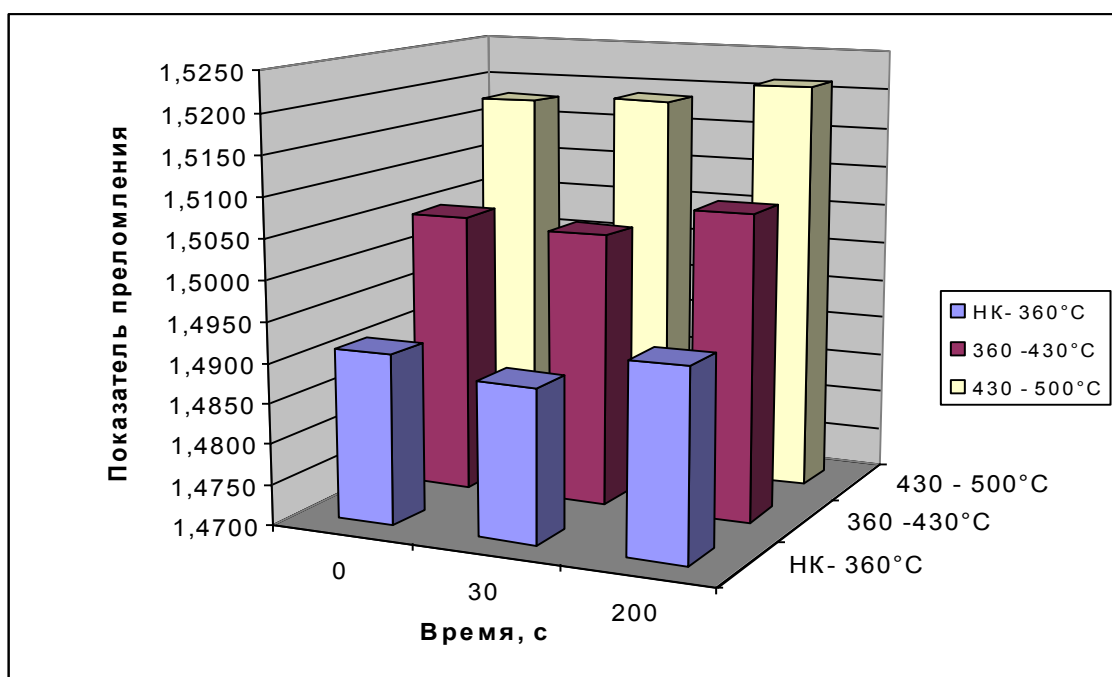


Рис. 50. Характер изменения показателя преломления n_d^{20} дистиллатных фракций мазута от времени воздействия магнитного поля в присутствии ферромагнитных элементов.

3.4. Влияние парамагнетизма сырья на эффективность воздействия в АВС.

В табл. 10 отмечено, что мазуты имеют следующие показатели по концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), спин/г $\times 10^{17}$:

- М-100 – 5,34;
- прямогонный мазут, выработанный из нефти Шкаповского месторождения – 9,71;
- прямогонный мазут, выработанный из смеси нефтей Зап. Сибири и Татарстана – 21,68.

Оценим эффективность воздействия вихревого слоя по относительному увеличению максимального выхода широкой дистиллатной фракции НК-500°С по сравнению с ее потенциальным содержанием в соответствующем сырье (табл.21).

Таблица 21.

Сравнительная характеристика обрабатываемых мазутов

Показатель	М-100	Прямогонный мазут, выработанный из нефти Шкаповского месторождения	Прямогонный мазут, выработанный из смеси нефтей Зап. Сибири и Татарстана
Сумма ПМЦ, спин/г $\times 10^{17}$	5,34	9,71	21,68
Потенциальный выход фракции НК-500°С, % масс.	58,3	48,2	43,5
Максимальный выход фракции НК-500°С, % масс.	59,9	54,5	51,2
Увеличение выхода, % отн.	2,7	13,1	17,7

Таким образом, установлено, что с увеличением концентрации ПМЦ эффективность воздействия вихревого слоя в АВС повышается.

4. Рекомендации по оформлению технологической схемы.

Лабораторная установка, на которой проводились исследования, работает в периодическом режиме с контролируемым изменением температуры. Для ее усовершенствования предлагается проводить обработку сырья в аппарате с вихревым слоем в непрерывном режиме. В качестве хладагента предлагается использовать сухое трансформаторное масло (например, марки ТКп). Отведенное тепло целесообразно использовать для нагрева входящего потока исходного сырья.

Схема установки, работающей в непрерывном режиме представлена на рис. 51.

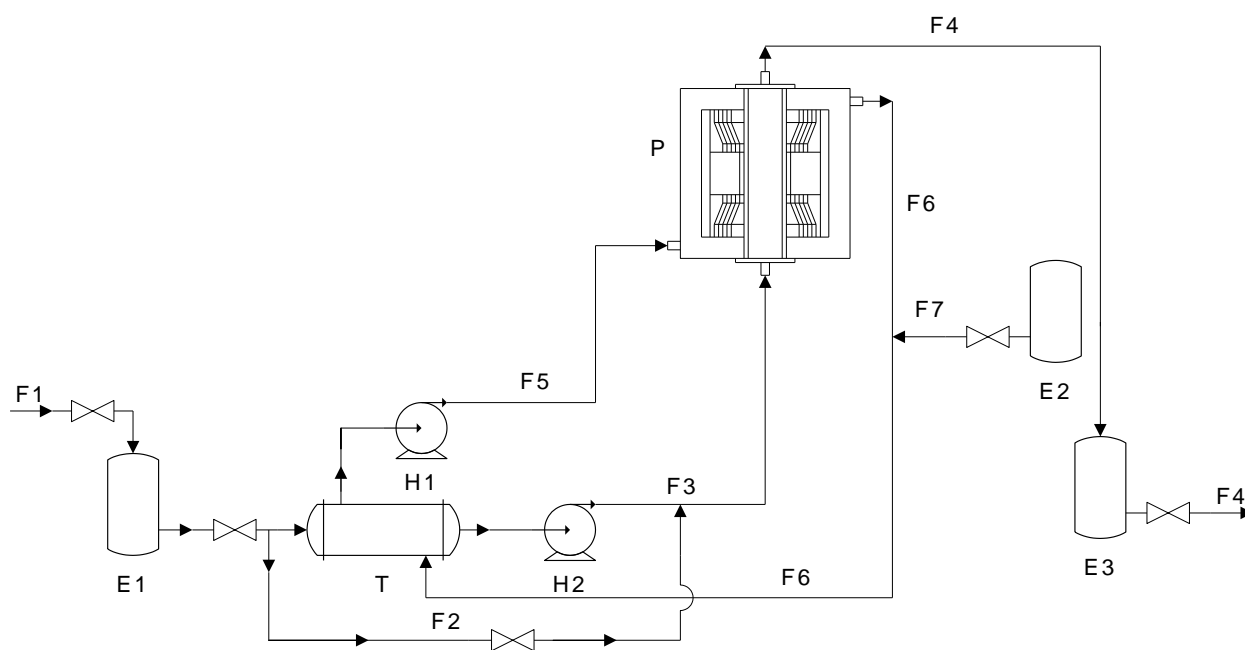


Рис. 51. Схема установки, работающей в непрерывном режиме.

На рис. 51 показаны основные узлы установки:

- P – реактор, помещенный в индуктор (АВС);
- Т – кожухотрубный теплообменник;
- E1 – сырьевая емкость;
- E2 – емкость с хладагентом;
- E3 – продуктовая емкость;
- H1 – насос для перекачивания хладагента;
- H2 – насос для перекачивания сырья.

Потоки установки:

- F1 – исходное сырье;
- F2 – сырье для байпаса;
- F3 – нагретое сырье;
- F4 – продукт обработки ABC;
- F5 – охлажденный хладагент;
- F6 – нагретый хладагент;
- F7 – подпитка хладагента

Для расчета объемного и массового расхода нефтепродукта нужно провести эксперимент на установке периодического действия с тем, чтобы определить оптимальное время пребывания сырья (τ). При этом зона с максимальной индукцией имеет длину $l=0,1$ м и $d=0,056$ м.

Произведем расчет объемного и массового расхода потока для удовлетворения указанных выше условий.

Объем реакционной зоны V_p вычисляется по формуле:

$$V_p = \frac{\pi d^2}{4} l, \quad (29)$$

где d – внутренний диаметр рабочей камеры, м; l – размер зоны с максимумом индукции, м.

Объемный расход F (м³/ч) рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{V_p}{\tau}, \quad (30)$$

где τ – время пребывания сырья в зоне с максимумом индукции.

Массовый расход:

$$G = \rho F, \quad (31)$$

где ρ – плотность нефтепродукта, кг/м³.

После подстановки значений получаем:

Рассчитаем поверхность охлаждения индуктора. При этом сделаем допущение – индуктор упрощенно будет иметь вид полого цилиндра с внешним диаметром d_2 и внутренним d_3 . Тогда площадь охлаждения будет вычисляться по следующей формуле:

$$S = \pi l_2 d_2 + \frac{\pi}{2} (d_2^2 - d_3^2), \quad (32)$$

После подстановки значений имеем:

$$S=3,14 \cdot 0,19 \cdot 0,145 + 0,5 \cdot 3,14 \cdot (0,145^2 - 0,070^2) = 0,112 \text{ м}^3.$$

Дальнейший расчет следует проводить с учетом конкретного вида сырья и необходимой температурой.

5. Экологическая часть. Охрана труда.

5.1. Введение.

Российскими и зарубежными исследователями предлагаются различные способы и технологии для повышения эффективности переработки нефти, увеличении выхода светлых фракций, повышении качества товарных нефтепродуктов.

В результате использования аппарата вихревого слоя (АВС) решаются эти задачи, отвечая нормам экологической безопасности. АВС представляет собой цилиндрическую рабочую камеру, выполненную из нержавеющей стали, помещенную в статор асинхронного электродвигателя. В камеру заливается мазут марки М-100 и помещаются ферромагнитные элементы цилиндрической формы. При включении статора электродвигателя в сеть элементы приходят во вращение с большой скоростью и воздействуют на обрабатываемое сырье. АВС не требует высоких температур, нет дополнительных тепловых выбросов в атмосферу, не предусматривает использование растворителей, нет водных растворов. Количество вырабатываемых газообразных продуктов минимально, нет дополнительного сжигания СО, СО₂. Работа на этом аппарате не приносит вред здоровью исследователя, работа на нем безопасна и не требует соблюдения дополнительных норм безопасности.

Место выполнения работы: кафедра ТНХС и ИЖТ им. А.Н. Башкирова

5.2. Пожароопасные свойства горючих веществ и материалов и меры безопасности при работе с ними. Пожарная безопасность.

Таблица 22

Пожароопасные свойства вещества, используемых в работе.

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Плотность пара (газа) по воздуху	Температура, °С			Пределы воспламенения		Средства пожаротушения вещества
			вспышки	самовоспламенение	воспламенение	концентрационные, % об.	температурные, °С	
Мазут М-100	ж	-	110	350	-	1,4 - 8	91-155	1)
Ацетон С ₃ Н ₆ О	ж	-	минус 18	28	535	2,2-13	Минус 20-6	2)

Примечания:

1) углекислый газ, химическая пена, распыленная вода, порошок ПСБ-3; в помещениях — объемное тушение.

2) порошковые огнетушители, средства объемного тушения (минимальная огнетушащая концентрация: углекислого газа - 29 % (по объему), азота - 43 % (по объему), дибромтетрафторэтана - 2,1 % (по объему)), песок, асбестовое одеяло, вода и пена.

Определение категории рабочего помещения по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с НПБ 105-03

Для определения категорий помещений используют Нормы Государственной противопожарной службы министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. НПБ 105-03».

Категория помещения по взрывопожарной и пожарной опасности

В виду того что у ацетона температура вспышки < 28 °С, следовательно категория помещения А (взрывопожароопасная) – горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28°С, горючие жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные газозооушные или парозооушные смеси, при

воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа. Вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом в таком количестве, что избыточное расчетное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа.

Расчет избыточного давления взрыва паров легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

Расчет показателей производится по наиболее опасному веществу данного производства, которым является ацетон, т.к. он имеет минимальную температуру вспышки.

В зависимости от образующихся веществ помещение относится предположительно к категории А, т.к. температура вспышки ацетона меньше 28°C.

В качестве расчетного выбирается наиболее неблагоприятный вариант аварии, при котором происходит испарение с поверхности разлившейся жидкости и всё содержимое емкости поступает в помещение.

Избыточное давление взрыва ΔP (кПа) определяется по формуле:

$$\Delta P = 100 (P_{\max} - P_0) m Z / V_{\text{св}} \rho_{\text{г}} C_{\text{ст}} K_{\text{н}} \quad (33)$$

где P_{\max} – максимальное давление взрыва стехиометрической газовой или паровой смеси в замкнутом объеме, кПа; определяемое по справочным данным; при отсутствии данных допускается принимать $P_{\max} = 900$ кПа;

P_0 – начальное давление, соответствующее атмосферному, кПа; допускается принимать $P_0 = 101$ кПа;

m – масса паров легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ), вышедших в результате расчетной аварии в помещение, кг; определяется из выражения:

$$m = W F_{\text{н}} T \quad (34)$$

где W – интенсивность испарения, кг/с·м²; определяется по справочным и экспериментальным данным. Для ненагретых выше

температуры окружающей среды ЛВЖ при отсутствии данных допускается рассчитывать W по формуле:

$$W = 10^{-6} \eta P_{\text{нас}} M^{1/2} \quad (35)$$

где η – коэффициент, принимаемый в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения, которые определяются в соответствии с Санитарными нормами и правилами СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»; при температуре воздуха 24°C (в данном случае принято максимальное значение оптимальной температуры воздуха для I категории работ (в холодный период года 21-23°C, в теплый – 22-24°C)) и скорости движения воздуха – 0,1 м/с коэффициент $\eta = 2,4$;

$P_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара ацетона при расчетной температуре жидкости $t_p=38$ °C (максимальная температура для Москвы. По справочным данным для ацетона $P_{\text{нас}}=48,09$ кПа.

M – молярная масса, кг/кмоль; для ацетона $M = 58$ г/моль = 58 кг/кмоль;

T – время испарения, с; длительность испарения жидкости принимается равной времени ее полного испарения, но не более 1 часа; принимаем $T = 3600$ с;

Z – коэффициент участия горючего во взрыве; для ЛВЖ и ГЖ $Z = 0,3$;

$V_{\text{св}}$ – свободный объем помещения, м³; определяется как разность между объемом помещения и объемом, занимаемым технологическим оборудованием; допускается принимать его равным 80% геометрического объема помещения:

$$V_{\text{св}} = 0,8 V_{\text{п}} \quad (36)$$

$V_{\text{п}}$ – геометрический объем помещения, м³; $V_{\text{п}} = 6 \cdot 6 \cdot 3,75 = 135$ м³.

$\rho_{\text{г}}$ – плотность газа или пара при расчетной температуре t_p , кг/м³, вычисляемая по формуле:

$$\rho_{\text{г}} = M / [V_0 (1 + 0,00367 t_p)] \quad (37)$$

где V_0 – молярный объем, м³/кмоль; $V_0 = 22,413$ м³/кмоль;

$C_{ст}$ – стехиометрическая концентрация паров ЛВЖ и ГЖ, % (об.), вычисляемая по формуле:

$$C_{ст} = 100 / (1 + 4,84 \beta) \quad (38)$$

$$\beta = n_C + [(n_H - n_X) / 4] - n_O / 2 \quad (39)$$

где β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания;

n_C, n_H, n_X, n_O – число атомов углерода, водорода, галоидов и кислорода в молекуле горючего; ацетона $n_C = 3, n_H = 6, n_X = 0, n_O = 1$;

K_H – коэффициент, учитывающий негерметичность помещения и неадиабатичность процесса горения; допускается принимать $K_H=3$.

При подстановке значений получаем:

$$W = 10^{-6} \cdot 2,4 \cdot 48,09 \cdot 58^{1/2} = 0,86 \cdot 10^{-3}$$

$$m = 0,86 \cdot 10^{-3} \cdot 36 \cdot 3600 = 111,5 \text{ кг}$$

Масса хранимого ацетона рассчитываем по формуле:

$$m = \rho V \quad (40)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³; для ацетона $\rho = 789 \text{ кг/м}^3$; V – объем емкости, м³; $V = 10 \text{ л} = 0,01 \text{ м}^3$

$$m = 789 \cdot 0,01 = 7,89 \text{ кг}$$

$$V_{св} = 0,8 \cdot 135 = 108 \text{ м}^3$$

$$\rho_r = 58 / [22,413 \cdot (1 + 0,00367 \cdot 38)] = 2,27$$

$$\beta = 3 + [(6 - 0) / 4] - 1 / 2 = 4$$

$$C_{ст} = 100 / (1 + 4,84 \cdot 4) = 4,91$$

$$\Delta P = 100 \cdot (900 - 101) \cdot 7,89 \cdot 0,3 / 108 \cdot 2,27 \cdot 4,91 \cdot 3 = 52,4 \text{ кПа}$$

Т.к. $\Delta P > 5 \text{ кПа}$ и температура вспышки ацетона $< 28^\circ\text{C}$, то данное помещение по взрывопожарной и пожарной опасности относится к категории А. Пожарная профилактика в лаборатории включает в себя первичные средства тушения: огнетушители, порошковые смеси, песок.

5.3. Характеристика токсичных веществ и меры безопасности.

Таблица 23

Токсикологическая характеристика веществ, использованных в работе.

Наименование вещества	Состояние в атмосфере	Характер воздействия на организм	Меры и средства первой помощи	ПДК _{рз} и другие токсикологические параметры	Класс опасности и источники данных
Мазут М-100	П	Мазут раздражает слизистую оболочку и кожу человека, вызывая ее поражение и возникновение кожных заболеваний. Длительный контакт с мазутом увеличивает степень риска заболевания органов дыхания у человека. Мазут не обладает способностью образовывать токсичные соединения в воздушной среде и сточных водах в присутствии других веществ или факторов при температуре окружающей среды.	При попадании мазута на открытые участки тела необходимо его удалить и обильно промыть кожу водой с мылом или моющим средством; при попадании на слизистую оболочку глаз — обильно промыть теплой водой. Для защиты кожи рук применяют защитные рукавицы, мази и пасты — по ГОСТ 12.4.068.	300 мг/м ³	4
Ацетон С ₃ Н ₆ О	П	При попадании внутрь и вдыхании паров - состояние опьянения, головокружение, слабость, шаткая походка, тошнота, боли в животе, коллапс, коматозное состояние. Возможны поражения печени и почек	При пероральном приеме - промывание желудка, при попадании в глаза - промывание их водой, ингаляция кислорода	200 мг/м ³	4

5.4. Обеспечение безопасности при работе с электроустановками

В этом разделе приводится вид частоты и напряжение используемой электроэнергии. Параметры электрической сети 220В, 50Гц.

Лабораторное помещение в соответствии с правилами устройства электроустановок (ПУЭ) определяется характер помещения по степени опасности поражения электрическим током. Помещение без повышенной опасности (сухие относительная влажность не превышает 60%) беспыльные помещения с нормальной температурой и изолирующими полами (паркет, линолеум и т.д.)).

В соответствии с ГОСТ 12.2007.-75 проводе для присоединения к источнику питания имеет заземляющую жилу и вилку с заземляющим контактом.

При проведении экспериментальной части работы в лаборатории использовались следующие электрические приборы:

1. Сушильный шкаф.
2. Электронные весы.
3. Статор электродвигателя типа 5А80МВ2У3.
4. Термостат.

Применяемое напряжение для них – 220 вольт.

К основным мероприятиям по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием относятся:

- изоляция токоведущих частей (двойная);
- защитное заземление;
- использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;

5.5. Анализ потенциально опасных и вредных факторов при выполнении экспериментальных исследований.

Таблица 24

Потенциально опасные и вредные факторы при выполнении эксперимента.

Наименование технологической операции	Оборудование, на котором осуществлялась технологическая операция	Реактивы, используемые при проведении операции	Выявленные опасности и вредности	Меры, обеспечившие безопасное проведение технологической операции
Механоактивация сырья	Аппарат вихревого слоя	Не используется	Поражение электротоком	Обслуживание установки в соответствии с правилами работы на электроустановках
Фракционирование атмосферное, вакуумное	Установка атмосферной перегонки, вакуумная перегонка – колба Кляйзена	Не используется	Действие паров химических веществ на открытые участки тела	Проведение эксперимента в вытяжном шкафу, использование перчаток и халатов.

5.6. Санитарно-гигиенические (микrokлиматические) условия в рабочем помещении.

Санитарно-гигиенические условия в помещении, где проводились исследования, складываются из микrokлиматических условий и освещения. Все эти составляющие рассматриваются последовательно.

Микrokлиматические условия

При описании микrokлиматических условий указываются оптимальные и допустимые микrokлиматические условия в лаборатории в соответствии с Санитарными правилами и нормами СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микrokлимату производственных помещений» в зависимости от категории работ по уровню энергозатрат и периода года (**Приложение 2**). К микrokлиматическим условиям относятся: температура воздуха, относительная влажность воздуха, скорость движения воздуха и

тепловая нагрузка среды (ТНС-индекс). Нормативные данные сравниваются с фактическими микроклиматическими условиями. Данные представляются в таблицах (таблицы 4 и 5). ТНС показатель не рассчитывается. Затем делается вывод о соответствии или отклонении от нормативных величин.

Таблица 25

**Оптимальные нормы микроклимата в рабочей зоне
производственных помещений**

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/с	
		по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении	по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении	по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении
Холодный	Ia	22-24	20-23	40-60	60	0,1	0,1
Теплый	Ia	23-25	21-24	40-60	60	0,1	0,1

Таблица 26

**Допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне
производственных помещений**

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/с	
		по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении	по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении	по СанПиН 2.2.4.548-96	в помещении
Холодный	Ia	20-25	21-25	15-75	60	0,1	0,1
Теплый	Ia	21-28	21-24	15-75	60	0,2	0,1

Освещение

Нормируется освещение строительными нормами и правилами СНиП 23-05-95 «Нормы проектирования. Естественное и искусственное освещение». Нормы освещения устанавливаются в зависимости от размера объекта различения (то, что рассматривается, например толщина образца или

его дефект, риска на приборе и т.д.), а для искусственного освещения дополнительно учитывается фон и контраст объекта различения с фоном.

Расчет искусственного освещения по методу коэффициента использования светового потока.

Полное обозначение светильника ЛСП 01–2х 40–005–У3 – светильник с двумя прямыми трубчатыми люминесцентными лампами (Л), мощностью по 40 Вт, подвесной (С), для промышленных предприятий (П), серии 01, модификации 005, для работы в условиях умеренного климата (У), в закрытых отапливаемых помещениях (З). Светильник типа ЛСП-01 – пылевлагозащищенного исполнения с рассеивателем имеет оболочку, уплотненную таким образом, что она не допускает проникновения пыли и влаги в полость расположения лампы и патрона. Применяется для производственных помещений с химически активной средой, повышенным содержанием пыли и влаги (относительная влажность более 75%).

Геометрический объем помещения $6 \times 6 \times 3,75 \text{ м}^3$.

Для общего равномерного искусственного освещения помещения выбираем:

Индекс помещения i рассчитывается по формуле:

$$i = A B / [H_p (A + B)] \quad (41)$$

где A и B – длина и ширина помещения, м; $A = 6 \text{ м}$, $B = 6 \text{ м}$;

H_p – высота подвеса светильника над рабочей поверхностью (расстояние от светильника до рабочей поверхности), м; определяется по формуле:

$$H_p = H - h_c - h_{рп} \quad (42)$$

где H – высота помещения, м; $H = 3,75 \text{ м}$;

h_c – свес светильников с потолка, м; принимаем $h_c = 0,5 \text{ м}$;

$h_{рп}$ – высота рабочей поверхности над полом, м; $h_{рп} = 0,8 \text{ м}$.

$$H_p = 3,75 - 0,5 - 0,8 = 2,45$$

$$i = 6 \cdot 6 / [2,45 \cdot (6+6)] = 1,225$$

Для расчета освещенности помещения E (лк) следует использовать выражение:

$$E = F n \eta / S K z, \quad (43)$$

где n – количество ламп в помещении; $n = 12$

S – площадь пола помещения, m^2 ; $S = 6 \cdot 6 = 36m^2$;

K – коэффициент запаса освещенности, учитывающий падение напряжения в электрической сети, изношенность и загрязненность ламп, светильников, стен помещения и т.д.; принимаем $K = 1,5$;

z – поправочный коэффициент светильника, учитывающий неравномерность освещения; для газоразрядных ламп принимаем $z = 1,15$;

F – световой поток одной лампы, лм; для ламп ЛБ-65 $F = 4800$ лм ;

η – коэффициент использования светового потока, доли единицы; определяется для различных типов светильников в зависимости от i , ρ_n и ρ_c ;

ρ_n и ρ_c – коэффициенты отражения потолка и стен, % ; для побеленного потолка $\rho_n = 70\%$, для побеленных стен при незанавешенных окнах $\rho_c = 50\%$.

Для светильников типа ЛСП-01 при $i = 1,225$, $\rho_n = 70\%$ и $\rho_c = 50\%$ коэффициент $\eta = 43\% = 0,43$

$$E = F n \eta / S K z = 4800 \cdot 12 \cdot 0,43 / 36 \cdot 1,5 \cdot 1,15 = 400 \text{ лк}$$

Таблица 27.

Нормируемые величины для производственных помещений

Характеристика зрительной работы	Наименьший размер объекта различения, мм	Разряд зрительной работы	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта с фоном	Характеристика фона	Освещенность, лк		
						При системе комбинированного освещения		При системе общего освещения
						всего	в том числе общего	
Высокой точности	От 0,30 до 0,50	III	г	Средний	Средний	400	200	300

Таким образом, освещение рабочего помещения достаточное.

6. Экономическая часть.

Смета затрат на проведение исследования.

Счета затрат на проведение исследования определяется путем выполнения ряда расчётов.

6.1. Затраты на заработную плату.

Зарботная плата исполнителей работы условно может быть рассчитана исходя из стипендии студента. (1100 руб)

Зарботная плата привлеченного рабочего (лаборанта) определяется из расчета количества проработанных часов и часовой тарифной ставки рабочего (лаборанта) соответствующего разряда с учетом тяжести и вредности работы:

$$ЗП = Ft, \quad (44)$$

где F - часовая тарифная ставка рабочего (лаборанта), руб/ч; t - фактически отработанное время, ч.

Начисления на заработную плату составляют: 34,2%.

Транспортно-заготовительные затраты составляют 5-10% от стоимости всех материальных и сырьевых затрат: $550 \times 0,1 = 55$ руб.

Таблица 28

Расчет заработной платы и начислений.

Специальность и квалификация работников	Дневная (часовая) ставка, оклад, руб	Фактически отработанное время, дни (часы)	Основная заработная плата, руб
Руководитель от МИТХТ	72,92 руб/час	23	1677,16
Консультант по аналитической части	72,92 руб/час	2	145,84
Консультант по экономич. части	72,92 руб/час	2	145,84
Консультант по экологич. части	72,92 руб/час	1	72,92
Исследователь	1100руб/мес	1056	6600,00
Итого заработная плата			8 641,76
Начисления на заработную плату 34,2 %			2 955,48
Итого заработная плата с начислениями			11 597,24

6.2. Затраты на реактивы.

Таблица 29

Расчет материальных и сырьевых затрат

Полное наименование материальных ресурсов	Единица измерения	Цена ресурса, руб/един	Количество потребленных ресурсов, един	Затраты на ресурсы, руб
Основные реактивы				
мазут М-100	литр	10,00	5	50,00
Вспомогательные материалы				
ацетон	500 мл	60,00	4	240,00
ДТ	литр	26,00	10	260,00
Итого материальных затрат				550,00
Транспортно-заготовительные затраты				55,00
Итого				605,00

6.3. Энергетические затраты.

Расчет затрат по электроэнергии определяется по формуле

$$E_{э} = \sum_{i=1}^{\kappa} N_i \cdot t_{эi} \cdot C_{э}, \quad (45)$$

где N – мощность электроприборов по паспорту, кВт ;

$t_{эi}$ – время использования электрооборудования в период выполнения дипломной работы, ч ;

$C_{э}$ – цена одного кВт•ч, руб.

Таблица 30

Расчет затрат на электроэнергию.

Наименование электроприбора или оборудования (полное)	Мощность электроприбора, N_i , кВт	Время использования электроприбора $T_{эл}$, ч	Количество электроэнергии, кВт•ч.	Цена за 1 кВт•ч, $C_{эл}$, руб	Сумма затрат на эл. Энергию, $E_{эл}$, руб
Сушильный шкаф	1,1	4	8,8	2,42	21,30
Электронные весы	0,01	10	0,1	2,42	0,24
Колбонагреватель	0,5	30	15	2,42	36,3
Статор электродвигателя	2,2	4	8,8	2,42	21,30
Итого					79,14

6.4. Расчет амортизации установок, приборов и оборудования.

Эти затраты определяются в виде амортизации по формуле

$$E_{AM} = \frac{\sum_{i=1}^m K_{обi} \cdot H_{AMi} \cdot T_{обi}}{365 \cdot 100}, \quad (46)$$

где $K_{обi}$ - стоимость единицы прибора или оборудования, руб;

$H_{амi}$ - норма амортизации прибора или оборудования в % ;

$T_{обi}$ – время использования оборудования, дни.

Таблица 31

Расчет амортизационных отчислений.

Наименование прибора или оборудования (полное)	Стоимость прибора, оборудования, $K_{об}$, руб	Время использования прибора $T_{об}$, дни	Норма амортизации $H_{ам}$, %	Сумма амортизационных отчислений $E_{ам}$, руб
Сушильный шкаф	10 020,00	25	10	68,63
Электронные весы	9 210,00	10	10	25,23
Колбонагреватель	5 700,00	28	10	43,73
Статор электродвигателя	4 780, 00	8	10	10,48
Итого				148,07

6.5. Затраты, связанные с выполнением измерений и анализов.

Таблица 32.

Расчет затрат на измерения

Название анализа	Количество проведенных анализов шт.	Цена 1-го анализа руб.	Сумма руб.
ИК-спектроскопия	42	100,00	4 200, 00
Итого			4 200, 00

6.6. Накладные расходы

Накладные расходы (в том числе затраты на управление, содержание лабораторий, библиотек, общежития, на отопление, освещение, воду, на

обучение студента и т.д.) определяется, исходя из установленного для каждого конкретного предприятия процента от суммы основной заработной платы (без начислений).

Для МИТХТ процент накладных расходов составляет 100 %. Таким образом, сумма накладных расходов составила 8 641,76 рублей.

6.7. Суммарные затраты на выполнение работы.

Расчёт суммарных затрат на выполнение исследований по теме дипломной работы проводится в форме табл. 33.

Таблица 33

Суммарные затраты на проведение исследования.

№	Наименование затрат	Сумма, руб	Доля в общих затратах, %
1	Затраты на сырье, материалы и транспортно - заготовительные расходы	605,00	2,39
2	Заработная плата с начислениями	11 597,24	45,89
3	Энергетические затраты	79,14	0,31
4	Амортизационные отчисления	148,07	0,59
6	Затраты на выполнение измерений и анализов	4 200, 00	16,62
7	Накладные расходы	8 641,76	34,20
Итого		25 271,21	100,00%

7. Выводы

1. Установлено, что влияние собственно электромагнитного поля при небольшом (30 с) времени воздействия приводит к образованию более упорядоченной надмолекулярной структуры, которая при дальнейшем воздействии поля претерпевает изменения.

2. Показано, что действие ферромагнитных элементов в АВС препятствует образованию упорядоченной структуры за счет механического воздействия, вызванного кавитацией.

3. Выявлено, что влияние электромагнитного поля и вихревого слоя ферромагнитных элементов приводит к изменению в соотношении между алканами, нафтенами и аренами в составе нефтепродукта.

4. Отмечено, что эффективность воздействия вихревого слоя (отражается выходом дистиллатных фракций) увеличивается с возрастанием парамагнитных свойств нефтепродукта.

8. Список литературы

1. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Харьков. Техника, 1976, 144с.
2. Калашников С.Г. Электричество. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. - 624 с.
3. Савельев И.В. Курс общей физики. т.2. Электричество и магнетизм. – М.: Наука. – 1982. – 496 с.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учеб. пособие : Для вузов. В 5 т. Т.3. Электричество. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 656 с.
5. Иродов И.Е. Основные законы электромагнетизма. Учеб. Пособие для студентов вузов. – М.: Высш.шк., 1991. – 290 с.
6. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Справочник. М.: Гостоптехиздат, 1960. - 412с.
7. Пивоварова Н.А., Клёпова Н.А., Белинский Б.И., Туманян Б.П. Влияние магнитного поля на результаты перегонки нефтяных остатков. – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. - №13, с. 23-26.
8. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние постоянного магнитного поля на структурно-механические свойства парафинистых нефтей. – Нефтехимия. – 2004, том 44, № 1, с. 63-67.
9. Пивоварова Н.А. Природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы. – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. - №10, стр. 20-25.
10. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Писарева С.И. Влияние магнитного поля на парамагнитные, антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефтей. - Нефтехимия – 2008, том 48, № 1, с. 50-54.
11. Страхова, Н. А. Механохимическое воздействие на остаточные компоненты Астраханского газоконденсата. - Нефтехимия. – 2003. – т.43, № 1. – с. 55 – 59.

12. Кухарская Э.В., Скоркин Ю.И. Модификация поверхности каолина органическими и кремнийорганическими полимерами с помощью ультразвука. – Каучук и резина. – 1966, № 10, с. 51 – 63.
13. Мирошниченко В.Ф., Семенюк Н.И. Термодинамические основы процесса влияния электромагнитных полей на расплав полимеров. – Пластические массы, 1970, № 10, с. 62 – 70.
14. Кафаров В.В., Логвиенко Д.Д., Шемяков О.П., Кирейкова В.Л., Подшипникова Е.И. Исследование критического коэффициента заполнения аппарата с вихревым слоем ферромагнитными частицами. – Химическое и нефтяное машиностроение, 1973, № 11, с. 54 – 62.
15. Перник А.И. Проблемы кавитации. Л., Судостроение, 1966 – 439 с.
16. Кнепп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. Пер. англ./ Под ред. М., Мир, 1974. – 688с.
17. Падалка Е.С. Ультразвук в нефтяной промышленности. Киев, Государственное издательство технической литературы, 1962 – 67с.
18. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Об использовании явления кавитации для крекинга углеводородов. – ХТТМ. – 2008. - №4, с. 41-43.
19. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Об использовании явления кавитации для крекинга углеводородов. – ХТТМ. – 2008. - №4, стр. 41-43.
20. Гистлинг А.М. Ультразвук в процессах химической технологии. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 95 с.
21. Новицкий А.Л. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 41 с.
22. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высшая школа, 1984. -110 с.
23. Ультразвук. Малая энциклопедия – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 266 с.
24. Розенберг Л.Д. Применение ультразвука. – М.: Издательство академии наук СССР, 1957. – 105 с.

25. Носов В.А. Ультразвук в химической промышленности. – Киев.: Государственное издательство технической литературы УССР, 1963. – 240 с.
26. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., Химия, 1970. – 224 с.
27. Воробьев С.И., Торховский В.Н, Титорский И.А. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления. – Вестник МИТХТ, 2008, т.3, №3, с.77-84.
28. Хафизов Н.Ф, Хафизов Ф.Ш, Дегтярев Н.С., Аликин М.А., Нечаев А.Н., Байбазарова Р.Р. Применение кавитационно-вихревого аппарата в процессах получения битума. – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. - №12, с. 24-27.
29. Технологический регламент установки висбрекинга гудрона. ТР 07-100-2007. ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».
30. Дриацкая З.В. Нефти СССР. т. 1, М.: Химия, с 296 – 305.
31. Технический каталог. Владимирский электромоторный завод. РУСЭЛПРОМ. Владимир – 2006. – 112 с.
32. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
33. Лабораторный практикум по титриметрии: учебно-методическое пособие/ А.П.Рысев., В.А. Соломонов, Л.Е.Романовская, И.Ю. Ловчинский. – М.: ИПЦ МИТХТ. – 2002. – 60 с.
34. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888с
35. Томская Л.А., Макарова Н.П, Рябов В.Д. Определение углеводородного состава нефтей. – ХТТМ. – 2008. - №4, 50-52.
36. Письменный Д.Т. Конспект лекций по высшей математике: - М.: Айрис-пресс, - 2006. - 608с.
37. Шипачев В.С. Высшая математика: Учеб. для вузов/ В.С. Шипачев. – М.: Высш. Шк., 2003. – 479 с.

38. Вареник О.Н., Роздин И.А., Хабарова Е.И., «Охрана труда» и «Экологическая безопасность» в дипломных работах, Учебно-методическое пособие, МИТХТ, 2007, 26 с.