

6. Вишневський, Р.М. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів [Текст] / Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С. Федорів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – № 2, Т. 10. – С. 332 – 346.
7. Combination of imadazolines and wetting agents as environmentally acceptable corrosion inhibitors : пат. 6338819 B1. USA / T.G. Braga, R.L. Martin. et al.; Baker Hughes Incorporated, Houston USA. – № 09/250,595; заявл. 16.02.99; опубл. 15.01.2002. – 7 с.
8. Biodegradable corrosion inhibitors of low toxicity : пат. 5393464 USA / R.L. Martin, Jo Ann McMahon, Bernardus A. Oude Alink – № 146,900 ; заявл. 2.10.93; опубл. 28.02.1995.
9. Water soluble corrosion inhibitors : пат. 5322640 USA / N.E. Byrne, J.D. Johnson; Nalco Chemical Company. – №706598; заявл. 1.06.93; опубл. 21.06.1994.
10. Діхтенко, К.М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії [Текст]: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.18.06 / К.М. Діхтенко. – Харків, 2008. – 184 с.
11. Мельник, А.П. Получение моно-, диацилглицеринов амидированием подсолнечного масла аминоэтилэтаноламином [Текст] / А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев С.Г. Малик // Тезисы докладов XII Международной конференции [“Масложирова индустрия – 2011”], 26 – 27 октября 2011 г. Санкт-Петербург. – Санкт-Пет.: ООО «Центр-продукт», 2011. – 166 с
12. Мельник, А.П. До питання одержання моно-, діацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії аміноетилетаноламіном [Текст] / А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев, А.С. Кириченко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта здоров'я: XIX міжнар. наук.-практ. конф., 01 – 03 червня 2011 р.: матеріали конф. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – Ч. 2. – С. 295.
13. Мельник, А.П. Одержання моноацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії аміноетилетаноламіном [Текст] / А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев, С.Г. Малик, В.О. Бахмач // “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”: 77-я наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів, 11–12 квітня 2011 р.: матеріали конф. – К.: НУХТ, 2011. – Ч. 1. – С. 191.
14. Мельник, А.П. Дослідження утворення алкілімідазолінів з ріпакової олії [Текст] / А.П. Мельник, С.О. Крамарев, В.А. Руднев // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”, 2010. – № 44. – С. 87 – 92.

**Представлені дані окиснення органічної складової кислого гудрону в розплаві високотемпературного теплоносія. Описано методіку експерименту. Показано, що в залежності від керуючих параметрів, властивих процесу окислення (концентрація сировини в розплаві і коефіцієнт надлишку повітря) можуть змінюватися склад і вихід продуктів окиснення**

**Ключові слова: кислий гудрон, розплав, високотемпературний теплоносій, окиснення, високомолекулярні вуглеводні, температура, коефіцієнт надлишку повітря, енергія активації**

**Представлены данные окисления органической составляющей кислого гудрона в расплаве высокотемпературного теплоносителя. Описана методика эксперимента. Показано, что в зависимости от управляющих параметров, присущих процессу окисления (концентрация сырья в расплаве и коэффициент избытка воздуха) могут изменяться состав и выход продуктов окисления**

**Ключевые слова: кислый гудрон, расплав, высокотемпературный теплоноситель, окисление, высокомолекулярные углеводороды, температура, коэффициент избытка воздуха, энергия активации**

УДК 665.761/765

## ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСПЛАВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

М. А. Гликин

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины\*

E-mail: maratglik@rambler.ru

Ю. А. Шовкопляс

Соискатель\*

E-mail: koodryavthev@mail.ru

Е. И. Зубцов

Кандидат технических наук

Кафедра «Технологии неорганических веществ и экология»\*\*

E-mail: mining\_07@mail.ru

В. Ю. Тарасов

Кандидат технических наук

Кафедра «Общей и физической химии»\*\*

E-mail: vatarasov@mail.ru

\*Кафедра «Технология органических веществ, топлива и полимеров»

\*\*Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Северодонецк) пр. Советский, 59а, г. Северодонецк, Луганская обл., Украина, 93400

## 1. Введение

До настоящего времени успехи нефтепереработки и нефтехимических отраслей промышленности связаны с непрерывным генерированием огромных количеств твердых отходов, одним из видов которых являются кислые гудроны. Они образуются в качестве побочного продукта в результате ряда технологических процессов. Это, прежде всего, производство светлых масел, очистка парафинов, производство флотореагентов, сульфонатных присадок, моющих средств, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. Например, очистку нефтепродуктов серной кислотой проводят с целью удаления непредельных, серо-, азотосодержащих и смолистых соединений, которые снижают стабильность топлив при хранении, стабильность цвета и ухудшают некоторые их эксплуатационные характеристики.

На сегодняшний день в Украине в прудах-накопителях находится свыше полумиллиона тонн кислых гудронов; количество этого вида отходов на территории России исчисляется миллионами тонн. Значительные количества кислых гудронов накоплены также в Азербайджане. Кроме того, в РФ продолжается накопление этого вида отходов, в то время как в Украине технологические процессы, являющиеся источниками образования гудронов, в настоящее время не осуществляются.

Многочисленные попытки утилизации кислых гудронов, как правило, можно отнести к одному из следующих направлений:

- низкотемпературная нейтрализация с получением топлива, ПАВ или с целью уничтожения;
- низкотемпературное разложение в присутствии органических восстановителей с получением битумов.
- гидролитическое разложение водой или паром с получением низкокачественного топлива и разбавленной серной кислоты;
- высокотемпературное термическое разложение с получением серной кислоты, тепла, высококачественного кокса, активного угля [2-8].

Несмотря на все многообразие предлагаемых технологий, до настоящего времени этот вид отходов не утилизируется в промышленных масштабах и практически не находит применения в качестве вторичного энергоресурса.

Альтернативой предложенным способам может стать переработка углеводородной части кислого гудрона в расплаве высокотемпературного теплоносителя [1, 9, 10].

## 2. Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими задачами

Переработка крупнотоннажных отходов промышленности является важным направлением развития топливно-энергетического сектора стран всего мира. Это обусловлено рядом причин: растущая стоимость импортируемой нефти при малой глубине ее переработки (порядка 70%) требует как поиска путей углубления переработки, так и путей квалифицированной утилизации накопленных и вновь генерируемых от-

ходов. Дополнительным стимулом для этого является резкое повышение цен импортируемой природный газ. Не менее важными являются и экологические причины: хранилища кислых гудронов вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды. В почву и почвенные воды попадают соединения серы, токсичные высокомолекулярные углеводороды. Кроме того, переработка гудронов позволит решить вопрос освобождения значительных площадей почв, занятых в настоящее время прудами-накопителями.

## 3. Цель и задачи исследования

Целью работы является анализ возможности осуществления процесса окисления кислородом воздуха углеводородов в расплаве теплоносителя.

Задачи исследования:

- изучить влияние расхода воздуха на состав и выход продуктов окисления [1];

- определить оптимальные условия проведения процесса окисления высокомолекулярных органических соединений гудрона в расплавленной среде [9, 10].

## 4. Экспериментальная часть и анализ полученных данных относительно возможного их применения в промышленности

В качестве способа переработки углеводородов гудрона предлагается осуществлять их окисление кислородом воздуха с целью получения генераторного газа с последующей его утилизацией с выработкой электрической энергии. Для процесса окисления углеводородов в расплаве были проведены серии экспериментов с целью определения оптимальных рабочих параметров. Подготовка образцов гудрона для экспериментов производилась согласно [1, 3].

Эксперименты проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 1. Установка состоит из дозатора подачи воды 10, компрессора с ротаметром 9, термопары 4, реакционного узла (реактор 1 и печь 2 с газовой горелкой 6), склянки Дрекселя 5 и узла сбора газовых продуктов (газосборник 7 и сосуд Мариотта 8).

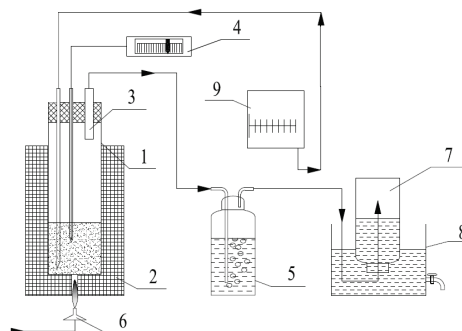


Рис. 1. Схема экспериментальной установки окисления высокомолекулярных органических веществ кислородом воздуха: 1 – реактор, 2 – печь, 3 – трубка для отведения продуктов реакции, 4 – термопара, 5 – склянка Дрекселя, 6 – газовая горелка, 7 – сборник газов; 8 – сосуд Мариотта, 9 – компрессор с ротаметром.

Таблица 2

Экспериментальные данные процесса окисления  
высокомолекулярных углеводородов кислородом воздуха в  
расплаве высокотемпературного теплоносителя

№	Среда	Концентрация сырья в расплаве, г/г	$\alpha$	$\tau$ , мин	Состав газов, %об.									
					H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				
1	NaCl (t=900°C)	0,05	0,4	3	15,98	0,76	16,56	18,5	8,81	37,08				
				13	13,40	0	26,64	5,89	9,66	7,37				
				33	2,23	0	7,56	0,18	8,90	0				
				60	1,47	0	0	0,14	3,79	0				
2	NaCl (t=900°C)	0,05	0,85	3	13,19	0,40	20,74	11,9	7,39	23,61				
				10	2,03	0	7,58	1,76	8,71	2,13				
				17	0,03	0	13,47	0,10	6,44	0				
				24	0,02	0	14,67	0,02	4,73	0				
				31	0,01	0	16,21	0,01	3,79	0				
				38	0	0	17,06	0,01	3,60	0				
				45	0,01	0	15,56	0,01	4,17	0				
				52	0,01	0	16,26	0,01	3,50	0				
3	NaCl (t=900°C)	0,03	0,9	10	0,68	0	3,30	0,13	9,66	0				
				20	11,98	0,62	11,40	10,6	11,57	37,12				
				25	1,10	5,97	0	5,40	7,59	0				
				50	1,35	0,11	70,35	0	9,20	0				
				4	NaCl (t=850°C)	0,07	1	75	0,52	0,75	11,73	0	8,90	0
								100	0,22	0,71	12,34	0	9,34	0
								125	0,03	4,58	0	0	7,44	0
								30	4,49	0,71	0,93	0,28	9,63	0
				5	NaCl (t=900°C)	0,07	1	60	3,70	0	70,97	0,62	7,73	0
								90	2,28	0,28	37,03	0,49	6,86	0
120	1,18	0	43,20					0,59	6,86	0				
6	NaCl (t=900°C)	0,07	1,1					5	18,24	11,75	9,90	13,00	7,60	19
				30	7,03	0	6,75	2,45	8,16	2,27				

Таблица 1

## Состав исследуемого образца кислого гудрона

Компонент	Содержание, % масс.
Серная кислота	0,85
Вода	39,83
Углеводороды	49,32
Зольность	10
Всего	100
в т.ч. Сера (орг.+неорг.)	5

Условия эксперимента следующие:

- температура в реакционной зоне 850-900°C [2, 4];
- концентрация сырья в расплаве 0,03 – 0,07 г/г расплава;
- интервал отбора газовых проб 10-60 минут;
- коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  варьировался в пределах от 0,4 до 1,1.

Результаты приведены в табл. 2.

Из полученных в результате эксперимента данных следует, что при значительном недостатке кислорода имеет место процесс пиролиза с выделением в качестве основного газообразного продукта реакции водорода. В начальный период процесса окисления значительно оказывается выход углеводородных газов и сохраняется при любом коэффициенте избытка воздуха.

На графике (рис. 1) показана усредненная зависимость состава газов от времени проведения эксперимента при окислении кислого гудрона.

Из представленной графической зависимости следует, что выход монооксида водорода возрастает, достигая максимума на 60 минуте эксперимента, а затем снижается, занимая при этом наибольшую объемную долю в продуктах реакции окисления гудрона кислородом воздуха.

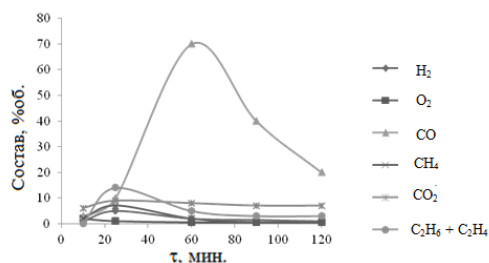


Рис. 1. Состав газов окисления от времени окисления кислого гудрона  $x = f(\tau)$

Согласно рис. 2, в ходе окисления воздухом навески гудрона выход оксидов углерода возрастает с

наибольшей скоростью, в то время как выходы других компонентов остаются на одном уровне.

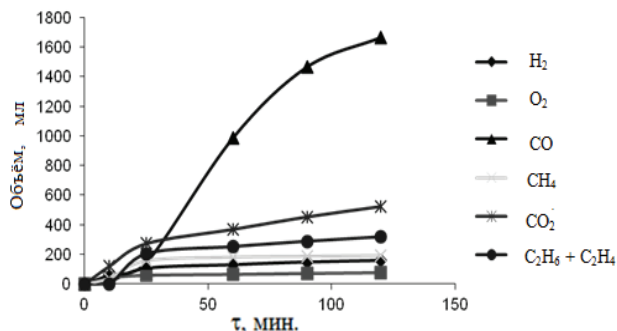
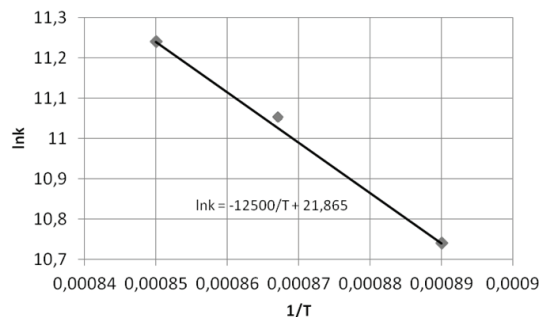


Рис. 2. Объемный выход газов от времени воздушного окисления углеводородов гудрона  $V = f(\tau)$

При определении кажущегося значения энергии активации для процесса окисления углеводородов использовался графический метод линеаризации уравнения Аррениуса.

Таким образом, кажущееся значение энергии активации процесса окисления высокомолекулярных углеводородов в расплаве высокотемпературного теплоносителя составляет в исследуемом интервале температур 105 кДж/моль.



$$E_a = -R \cdot \text{tg}\alpha = -8,31 \cdot (-12500) \approx 105000 \text{ Дж/моль}$$

Рис. 3. Графическая зависимость логарифма константы скорости реакции окисления гудрона в расплаве кислородом воздуха от обратной температуры  $\ln k = f(1/T)$

## 5. Выводы

В ходе проведенных исследований было установлено влияние температуры, концентрации сырья в реакционной среде и коэффициента избытка воздуха на состав газообразных продуктов процесса окисления высокомолекулярных углеводородов, содержащихся в кислородном гудроне.

## Література

1. Глікін, М.А. Дослідження процесу знесульфурення кислих гудронів. [Текст] / Глікін М.А., Шовкопляс Ю.О., Тарасов В.Ю. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. - 2012. - № 17 (188), ч.1 - С. 94-98.
2. Rietjens, Marcel, Halliburton B.V. (1997). Sense and Non-Sense about Acid-Induced Sludge. SPE European Formation Damage Conference, 195 – 211.
3. Feitz, A.J., Guan, J. & Waite, T.D. (2001). Size and structure effects on centrifugal dewatering of digested sewage sludge. Water and Science Technology, Vol. 44 No2-3, p.427-434.
4. Tastu, Y. (2007), Evaluation of sludge dewatering properties, Water and Environmental Engineering at the Department of Chemical Engineering, master thesis.
5. Cheung, Y. (1988). Acid treatment of anaerobically digested sludge : effect on heavy metal content and dewaterability, Pollution Research Unit, The University of Manchester Institute of Science and Technology, United Kingdom.
6. Wong, T.C., Hwang, R.J., Beaty, D.W. (1997). Acid-Sludge Characterization and Remediation Improve Well Productivity and Save Costs in the Permian Basin. SPE Production & Facilities, Vol. 12, 151-158.
7. Cheung, Y. (1988). Acid treatment of anaerobically digested sludge : effect on heavy metal content and dewaterability, Pollution Research Unit, The University of Manchester Institute of Science and Technology, United Kingdom.
8. Glikin, M.A., Glikina, I.M., Tarasov, V.Yu. (2006). The liquid high-temperature heat-carrier in organic synthesis / Book of abstracts of X Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", Part 2, P. 161-163.
9. Shovkoplyas Yu.O., Tarasov V.Yu. Investigaton of physical and chemical properties of sour tar. [Issledovanie phisiko-khimicheskikh svoysttv prudovikh kislikh goudronov] (2011). V International Conference "Strategy of Quality in Industry and Education", Varna, Bulgaria, 505-508.
10. Зубцов, Е.И. Исследование жидкого высокотемпературного теплоносителя [Текст] / Зубцов Е.И., Тарасов В.Ю., Шовкопляс Ю.О. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. - 2012. - № 15 (186), ч.2. — С. 33-38