

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

BULLETIN OF THE PERM NATIONAL
RESEARCH POLYTECHNIC UNIVERSITY

**CHEMICAL TECHNOLOGY
AND BIOTECHNOLOGY**

№ 3

Издательство
Пермского национального исследовательского
политехнического университета
2018

Представлены результаты исследований в области химических технологий неорганических веществ, новых материалов и удобрений, переработки нефти и газа, древесины, биотехнологии и промышленной экологии. Рассмотрены перспективные технологии получения веществ и новых материалов, закономерности протекания химико-технологических и биохимических процессов, биохимические способы обезвреживания и переработки отходов.

Предназначено для инженеров, экологов и ученых, работающих на нефтеперерабатывающих, горно-химических, химических и биохимических предприятиях, а также студентов и аспирантов химико-технологических вузов.

Редакционная коллегия:

В.Ф. Беккер – канд. техн. наук, проф. (г. Березники, Россия);
В.А. Вальцифер – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Б.А. Вишняк – канд. техн. наук (г. Минск, Республика Беларусь);
В.В. Вольхин – д-р хим. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Е.С. Денисламова – канд. хим. наук, доц. (отв. за выпуск, г. Пермь, Россия);
С.Х. Загидуллин – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
А.В. Затонский – д-р техн. наук, доц. (г. Березники, Россия);
С.А. Лобанов – канд. техн. наук, науч. сотрудник (г. Ванкувер, Канада);
О.Н. Октябрьский – д-р биол. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
С.А. Онорин – д-р хим. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
С.В. Островский – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
В.Ю. Петров – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Е.Г. Плотникова – д-р биол. наук, вед. науч. сотрудник (г. Пермь, Россия);
В.З. Пойлов – д-р техн. наук, проф. (главный редактор, г. Пермь, Россия);
В.Г. Рябов – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
С.А. Соловьев – д-р хим. наук (г. Киев, Украина);
В.П. Фешин – д-р хим. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
А.И. Хауринов – д-р техн. наук, проф. (г. Казань, Россия);
Н.Б. Ходяшев – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
М.К. Хубеев – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Р. Хубер – д-р мед. наук (г. Фрайбург, Германия);
Ю.С. Чекрышкин – д-р хим. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Б.Е. Шенфельд – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия);
Ю.В. Шкляев – д-р хим. наук, ст. науч. сотрудник (г. Пермь, Россия);
А.Г. Шумихин – д-р техн. наук, проф. (г. Пермь, Россия)

Журнал «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), свидетельство ПИ № ФС77-56521 от 26 декабря 2013 года.

Периодическое печатное издание (выходит 4 раза в год).

Подписной индекс в объединенном каталоге «Пресса России» – 40535.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Адрес учредителя, издателя и редакции: 614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский просп., 29.

Тел. 8 (342) 2 391 332, e-mail: katherin85@rambler.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Биотехнология и промышленная экология

<i>Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, Г.А. Старкова, К.Г. Кузьминых</i> Исследование возможности утилизации некондиционных углеродных медно-хромовых катализаторов	5
---	---

<i>Е.В. Баньковская, И.В. Тонкоева</i> Исследование корреляционной зависимости острой токсичности веществ от липофильных констант заместителей	16
--	----

Автоматизация процессов химической технологии

<i>А.Г. Шумихин, С.Н. Кондрашов, А.В. Малышенко</i> Анализ особенностей оперативного управления процессом стадии обезвоживания карналлита во вращающихся печах в производстве магнезии	24
---	----

Технология переработки нефти и газа

<i>И.В. Литвинец, Н.А. Небогина, И.В. Прозорова</i> Влияние присадок на структурно-механические свойства модельных нефтяных систем	42
--	----

<i>И.С. Ваганов, Л.Г. Тархов, С.Н. Пепеляев</i> Управляемая перекомденсация в потоке эмульсии	57
--	----

<i>Н.А. Небогина, И.В. Литвинец, И.В. Прозорова</i> Влияние температуры формирования водонефтяных эмульсий на их структурно-реологические свойства	67
--	----

Химическая технология неорганических веществ и новых материалов

<i>Л.С. Ещенко, Д.М. Новик, К.В. Бородина</i> Влияние условий термощелочной конверсии сульфата железа (II) на состав и свойства образующихся продуктов	79
---	----

<i>В.И. Скудаев, А.Б. Соломонов</i> Исследование взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора	92
---	----

<i>П.А. Уляшова, В.В. Вахрушев</i> Изучение пенообразующей способности растворов солянокислого амина и устойчивости образующихся пен	104
--	-----

<i>Я.О. Шабловский</i> Электрическая и магнитная активация конденсированных компонентов реакционных смесей	113
--	-----

CONTENTS

Biotechnology and industrial ecology

- E.A. Farberova, E.A. Tin'gaeva, G.A. Starkova, K.G. Kuz'minyh*
Research of a possibility of off-spec carbon
copper-chromium catalysts utilization 5
- E.V. Bankovskaya, I.V. Tonkoeva*
The study of correlations of acute toxicity of substances from
lipophilic constants of the substituents 16

Automation and control of chemical technology processes

- A.G. Shumikhin, S.N. Kondrashov, A.V. Malyshenko*
Analysis of the specificity of the operational
management process of the stage of dehydration
of carnallite in rotary kilns production of magnesium 24

Chemical technology of petroleum processing and petrochemical synthesis

- I.V. Litvinets, N.A. Nebogina, I.V. Prozorova*
Effect of polymer additive on structural-mechanical properties
of the model oil systems 42
- I.S. Vaganov, L.G. Tarchov, S.N. Pepelyaev*
The controlled recondensation in emulsion flow 57
- N.A. Nebogina, I.V. Litvinets, I.V. Prozorova*
Influence of formation conditions on structurally-mechanical
properties of water-oil emulsions 67

Chemical technology of inorganic compounds and new materials

- L.S. Eshchenko, D.M. Novik, K.V. Borodina*
The effect of thermal-alkaline conversion of iron sulfate (II)
on the composition and properties of the products
being generated 79
- V.I. Scudaev, A.B. Solomonov*
Study of the interaction of hydrogen chloride and chlorine oxide 92
- P.A. Ulyashova, V.V. Vakhrushev*
Research of foaming capacity of amine hydrochloride solution
and stability of formed foam 104
- Ya.O. Shablovsky*
Electric and magnetic activation of condensed components
in reaction mixtures 113

БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.01

УДК 66.094.2: 546.766

**Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, Г.А. Старкова,
К.Г. Кузьминых**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МЕДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Образование значительного объема отходов в результате производственной деятельности приводит к возникновению экологических проблем. Некондиционный медно-хромовый катализатор относится к техногенным отходам, и задача его утилизации не теряет своей актуальности.

Проанализирована возможность утилизации углеродного медно-хромового катализатора различными химическими методами. Как правило, методы извлечения соединений хрома основываются на использовании восстановителей для перевода соединений Cr (VI) в соединения Cr (III) с последующим осаждением в виде гидроксидов.

Методом РФА исследована структура кристаллической фазы активной добавки в составе катализатора. Для определения возможности регенерации углеродного носителя проведены лабораторные исследования процесса выщелачивания хрома и меди из некондиционного углеродного медно-хромового катализатора. Рассмотрены два варианта выщелачивания: щелочное и кислотное. Некондиционный углеродный катализатор подвергали воздействию 30 % раствора KOH или 10 % раствора азотной кислоты.

Степень регенерации углеродного носителя оценивали по характеристикам его пористой структуры, которые были определены на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 1200e методом физической адсорбции азота.

Установлено, что регенерируемый носитель по своим характеристикам не уступает активным углям аналогичного типа и может быть использован вторично. Из фильтрата, образовавшегося после отделения носителя, реагентным методом были выделены соединения Си (II) и Cr (III) в виде гидроксидов, которые могут быть использованы в различных процессах.

Разработана принципиальная технологическая схема утилизации углеродного медно-хромового катализатора. На основании проведенных исследований составлены рекомендации по разработке технологии извлечения хрома (VI) и меди (II) из некондиционного медно-хромового катализатора, а также регенерации углеродсодержащего носителя.

Ключевые слова: утилизация, углеродный медно-хромовый катализатор, восстановитель, пористая структура, активные угли, регенерация носителя.

**E.A. Farberova, E.A. Tin'gaeva. G.A. Starkova,
K.G. Kuz'minyh**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

RESEARCH OF A POSSIBILITY OF OFF-SPEC CARBON COPPER-CHROMIUM CATALYSTS UTILIZATION

Formation of the considerable volumes of industrial wastes leads to environmental problems. The off-spec copper-chromium catalyst falls into a technogenic waste; therefore, the problem of its utilization is on top of its relevancy.

The possibility of the carbonic copper-chromium catalyst utilization was analyzed by various chemical methods. As a rule, chromium compounds extraction methods are based on use of reducing agents for transfer of Cr (VI) compounds to Cr (III) compounds with the subsequent deposition in hydroxide form.

The X-ray fluorescence analysis method was used for investigation of the structure of active additive crystal phase taken as a part of the catalyst. The laboratory tests of process of chrome and copper lixiviation from off-spec copper-chromium catalyst were conducted for determination of a carbon carrier regeneration possibility. Two options of a lixiviation were considered: alkaline and acid ones. The off-spec carbonic catalyst was treated by potassium hydroxide 30 % solution or nitric acid 10 % solution.

The carbon carrier regeneration degree was estimated basing on its cellular structure characteristics which were determined with the specific surface area and porosity analyzer (NOVA 1200e) by nitrogen physical adsorption method.

It was found that the regenerated carrier by its characteristics would not disgrace active carbons of similar type and can be recycled. Filtrate formed after the carrier extraction, was chemically treated for generation of Cu (II) and Cr (III) compounds in the hydroxide form which can be used in various processes.

The process flow sheet of the copper-chrome catalyst utilization was developed. Performed investigation results became the base for recommendations on development of technology for chrome (VI) and copper (II) extraction from off-spec copper-chromium catalysts and for carboniferous carriers regeneration as well.

Keywords: *utilization, copper chromium catalyst, reducing agent, porous structure, active carbons, regeneration of the carrier.*

Разнообразие современных каталитических процессов требует решения задачи утилизации отработанных и некондиционных катализаторов, что в ряде случаев приводит к накоплению твердых отходов и представляет опасность для экологии окружающей среды. Известные углеродные медно-хромовые катализаторы из-за присутствия в них хромата меди (II) являются экологически опасным отходом.

Выделяют две группы способов утилизации некондиционных неорганических катализаторов: термические и химические [1]. Недостатком первых является высокая энергоемкость за счет использования высоких температур и необходимость нейтрализации образующихся ды-

мовых газов. Химические методы предполагают использование различных восстановителей и осадителей. В качестве реагентов-восстановителей применяют натриевые соли сернистой кислоты, сульфат двухвалентного железа, железную стружку, пероксид водорода, сернистый газ, гидразин и др. При этом расход реагентов для нейтрализации хромосодержащих отходов очень значителен, и в результате обработки образуется большое количество осадка [2–8]. Продукты утилизации некондиционного углеродного медно-хромового катализатора можно использовать в качестве вторичного сырья в других химических процессах: абразивного порошка для получения абразивной пасты, как пигмент для производства краски, для получения асфальто-бетонной смеси и т.д. [9–11].

Наиболее распространенный способ утилизации некондиционных катализаторов, содержащих Cr (VI), состоит в их размещении на полигонах захоронения, что не исключает впоследствии возможности загрязнения подземных вод и почвы токсичными хромосодержащими отходами.

Известен и успешно реализуется метод утилизации медьсодержащего углеродного материала – отработанного угольного адсорбента, используемого для очистки медно-аммиачных растворов от тяжелых олигомеров на медеплавильном комбинате г. Омска [12]. Авторами предложена подача отработанного адсорбента в шахтную печь совместно с рудными концентратами. При температурах 1000–1400 °С происходит восстановление меди коксом. Однако данный метод является энергетически затратным и возможен только в условиях действующего металлургического комбината. Кроме того, при его реализации происходит безвозвратная потеря угольной составляющей материала.

Цель данной работы состоит в разработке метода утилизации некондиционного углеродного Cu (II)–Cr (VI) катализатора.

Каталитическая и сорбционная способность активных углей, обусловленная особенностями их пористой структуры, может быть усилена каталитическим действием активных добавок в виде соединений различных металлов, синтезированных на их поверхности. В качестве активных добавок могут использоваться соли, оксиды, гидроксиды некоторых металлов. Поэтому при утилизации некондиционных углеродных медно-хромовых катализаторов необходимо помимо утилизации соединений хрома и меди провести регенерацию угольного носителя с целью его повторного использования.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использован углеродный медно-хромовый катализатор с законченным сроком реализации. С помощью метода рентгенофазового анализа определена структура кристаллической фазы активной добавки.

Исследование фазового состава кристаллической фазы на поверхности активного угля проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Обработка рентгенограмм производилась с применением программного обеспечения XDR 6000/7000 Ver. 5.21. Определение фазового состава проводилось с использованием базы данных ICRD PDF-4+2014.

С учетом возможного наложения пиков на рентгенограмме на поверхности носителя возможно предположить присутствие на поверхности углеродного носителя:

- хромата меди (II), относящейся к пространственной группе $Cmcm$;
- дихромита меди (II), относящейся к пространственной группе F ;
- хромита меди (I) – пространственная группа $R-3m$, структура минерала Mcconnellite.

Первоочередной задачей исследования была регенерация углеродного носителя, путем удаления с его поверхности активного компонента.

Для определения возможности регенерации углеродного носителя и определение оптимальных условий выщелачивания активной добавки проведены три эксперимента.

В первом случае навеску катализатора помещали в колбу с 30%-ным раствором КОН в соотношении 1:3 и в течение 60 мин перемешивали со скоростью 110 об/мин (образец 1). Во втором опыте пробу катализатора кипятили в растворе гидроксида калия в течение 15 мин с обратным холодильником (образец 2).

В третьем опыте навеску катализатора кипятили с обратным холодильником в течение 15 мин в 10%-ном растворе азотной кислоты (образец 3). После химической обработки образцы катализатора промывали дистиллированной водой до pH воды. Фиксировали объем промывных вод. Образцы, отмытые от активной добавки, сушили при температуре 110–120 °С. Степень регенерации носителей оценивали по характеристикам их пористой структуры, которую определяли на быстроедействующем анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 1200e методом физической адсорбции азота при 77 К.

Результаты исследований регенерированных носителей в сравнении с исходным активным углем АГ [13] представлены в табл. 1.

Таблица 1

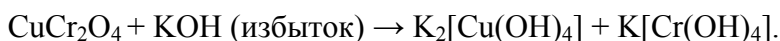
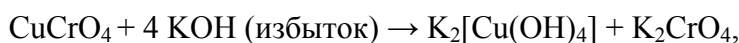
Характеристика пористой структуры регенерированных активных углей в сравнении с исходным

Показатель	АГ промыш.	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	992	852,8	883,9	904,4
Удельная поверхность микропор, м ² /г	1166	629,2	1021,0	1061,0
Предельный объем сорбционного пространства W_0 , см ³ /г	0,500	0,485	0,519	0,512
Объем мезопор $V_{ме}$, см ³ /г	0,130	0,125	0,151	0,127
Объем микропор $V_{ми}$, см ³ /г	0,370	0,351	0,363	0,377
Полуширина щели микропор по DR, нм	0,817	0,847	0,852	0,827
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	15,914	15,345	15,265	15,712

Анализ пористой структуры регенерированных углей свидетельствует о практически полном восстановлении носителя при любом из использованных методов удаления добавки. Таким образом, регенерированный носитель может быть рекомендован для повторного использования, например, в процессах очистки воды, воздуха или технологических газов.

Вторая не менее важная задача состояла в утилизации растворов, полученных в результате отмывки катализаторов от активных добавок. С этой целью использовали реагентный метод, который заключается в последовательном отделении ионов меди (II) в виде гидроксида, восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} в сильноокислой среде и последующем осаждении Cr^{+3} в щелочной среде. Далее полученный гидроксид хрома (III) прокачивали при температуре 200–400 °С.

Принимая во внимание состав кристаллической фазы на поверхности катализатора, можно предположить, что в процессе обработки образцов катализатора раствором щелочи будут протекать следующие процессы:



В щелочном растворе ионы хрома (III) и меди, вероятнее всего, находятся в виде комплексных соединений, а шестивалентный хром – в виде хромата калия.

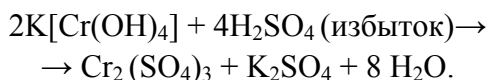
Чтобы выделить из щелочных растворов гидроксид меди и сохранить в растворе соединения хрома (III) и (VI), в раствор добавляли азотную кислоту для связывания избыточной щелочи.

Константы нестойкости комплексных ионов $K_n [Cu(OH)_4]^{2-} = 7,6 \cdot 10^{-17}$ и $K_n [Cr(OH)_4]^{2-} = 1,26 \cdot 10^{-30}$ отличаются более чем в 10^{13} раз, что указывает на большую стабильность иона тетрагидроксохромата (III).

Нейтрализация избыточной щелочи в фильтрате приводит к тому, что комплексное соединение Cu (II) начинает разрушаться с выпадением осадка $Cu(OH)_2$ уже при pH 8–9. При этом комплексное соединение Cr (III) сохраняется в растворе до pH 6–7. Соединения шестивалентного хрома присутствуют в растворе в виде хромата.

Осадок гидроксида меди отфильтровывают от раствора, сушат и далее он может быть использован для получения мелкодисперсной меди или других ее соединений.

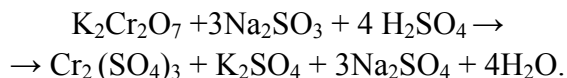
Оставшийся фильтрат, содержащий соединения шести- и трехвалентного хрома в слабощелочной среде, доводят до pH 2–3 серной кислотой, при этом комплексное соединение хрома разрушается в соответствии с реакцией



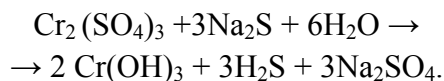
При этом хромат калия переходит в дихромат:



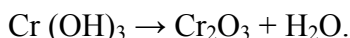
В сильноокислой среде шестивалентный хром восстанавливают раствором сульфита натрия до трехвалентного состояния по реакции



Затем в раствор добавляли раствор сульфида натрия. В результате реакции осаждался гидроксид хрома (III):

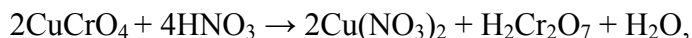


Осадок $Cr(OH)_3$ отделяли от фильтрата, промывали водой и сушили. После сушки прокаливали при температуре 200–400 °С.



Полученный оксид хрома (III) может быть использован в качестве пигментной добавки.

Если отмывку активной добавки с поверхности катализатора проводить раствором азотной кислоты, будут протекать следующие реакции:



Таким образом, в кислом растворе присутствуют $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и дихромовая кислота.

Далее по схеме, описанной выше, осаждали гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из слабощелочного раствора, отделяли от фильтрата. Фильтрат переводили в кислую среду, восстанавливали хром до трехвалентного состояния и осаждали в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сульфидом натрия.

По обеим схемам утилизации хрома и меди из растворов, полученных кислотным и щелочным выщелачиванием углеродных катализаторов, определен выход основных утилизируемых продуктов.

Таблица 2

Выход утилизируемых продуктов

Продукт утилизации	Выход, %	
	Кислотное выщелачивание	Щелочное выщелачивание
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	25,5	18,3
Cr_2O_3	6,3	5,2

Наибольший выход утилизируемых компонентов получен при использовании метода кислотного выщелачивания.

На рисунке приведена принципиальная технологическая схема утилизации отработанного или некондиционного углеродного медно-хромового катализатора.

Предложенный способ утилизации некондиционного углеродного медно-хромового катализатора позволяет решить экологическую проблему утилизации токсичных хромсодержащих отходов с одновременным получением угольного сорбента и соединений тяжелых металлов, которые могут найти применение в качестве пигментов.

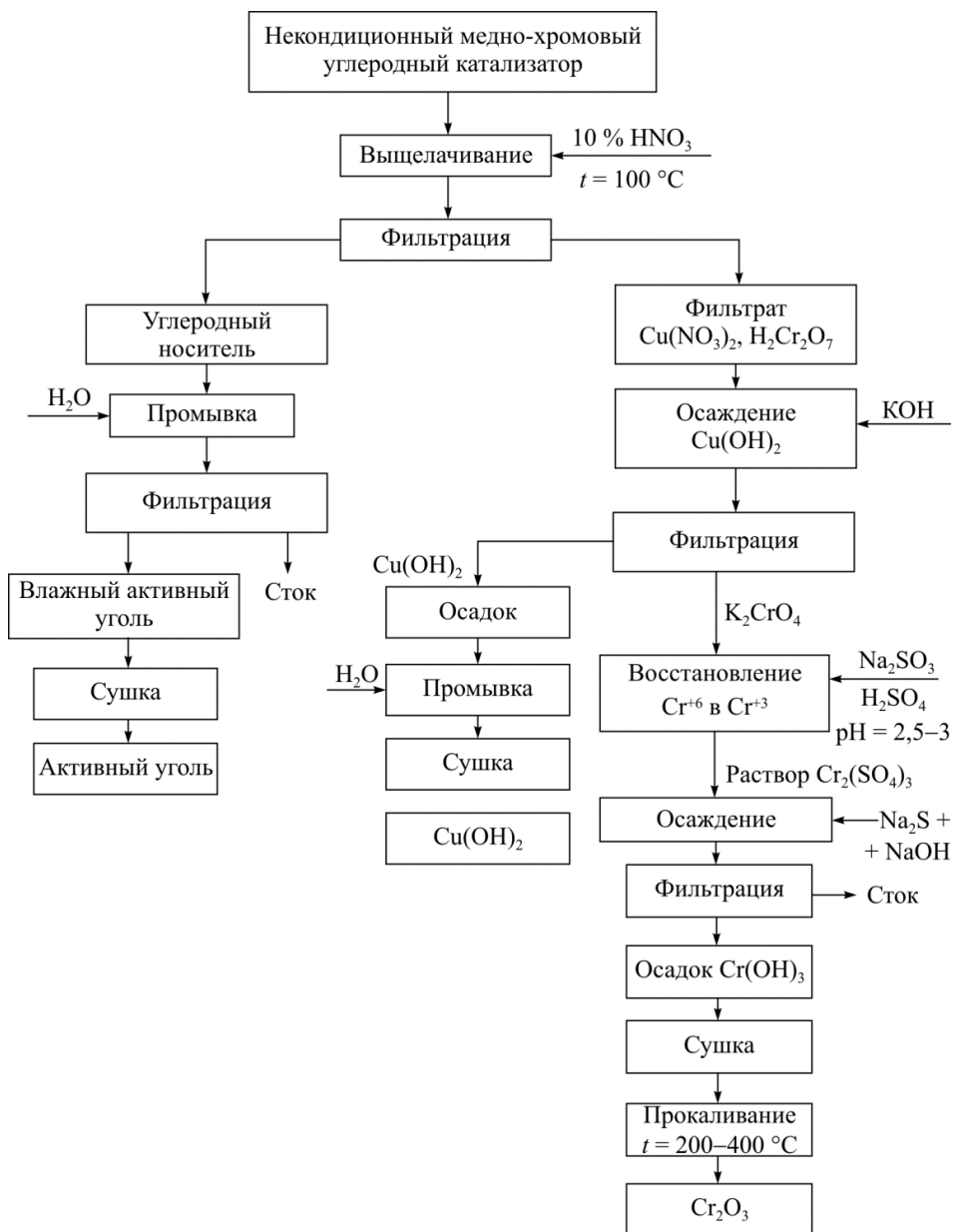


Рис. Схема утилизации некондиционного медно-хромового углеродного катализатора

Список литературы

1. Янтилина Д.Р. Утилизация отработанных и некондиционных катализаторов полимеризации этилена за счет восстановления Cr (VI): дис... канд. техн. наук: 03.00.16. – Уфа, 2006. – 105 с.

2. Моделирование процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах / М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, Л.М. Назипова [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 47–49.
3. Будилковский Ю.Я. Технология глубокой очистки стоков и утилизации отходов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2006. – № 2. – С. 32–34.
4. Пашаян А.А., Зеркаленкова М.В. Новые бесшламовые и регенерационные методы очистки воды от соединений хрома // Экология и промышленность России. – 2014. – № 9. – С. 7–9.
5. Амиранова Н.А., Саяпова В.В. Сравнительная характеристика реагентных методов удаления шестивалентного хрома из электролитов ЭХРО // Экология и промышленность России. – 2013. – № 5. – С. 42–43.
6. Курбангалеева М.Х., Пергушова Л.Р., Минниханова Э.А. Разработка мероприятий по минимизации соединений хрома (VI) в сточных водах производства асбестоцементных изделий // Экология и промышленность России. – 2015. – № 1. – С. 38–41.
7. Обезвреживание хромсодержащих отходов гальванического производства / О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Кисель [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2015. – № 4. – С. 104–112.
8. Использование железосодержащих реагентов и отходов металлообработки для обезвреживания хромсодержащих гальванических стоков / О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 6. – С. 70–76.
9. Егоров А.Н., Шантарин В.Д., Гулиянц С.Т. Использование хромсодержащего отхода производства в качестве вторичного сырья // Изв. вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 3. – С. 111–117.
10. Егоров А.Н. Использование хромсодержащего отхода производства в составе асфальтобетонной смеси // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Всерос. науч.-техн. конф. / ТюмГНГУ. – Тюмень, 2009. – С. 134–139.
11. Ходяшев Н.Б. Сокращение отходов гальванических производств путем обезвреживания и утилизации концентрированных хромсодержащих стоков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 12. – С. 39–40.
12. Авдеева Л.Н., Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л. Использование медьсодержащего отработанного сорбента в качестве вторичного сырья для получения меди с целью ликвидации отвалов и улучшения экологической обстановки в Омском регионе // Омский научный вестник. – 2001. – № 17. – С. 64–67.
13. Усовершенствование технологии получения гранулированного активного угля мелкого зёрнения АГ-5 / С.Л. Глушанков, Е.А. Фарберова, Е.И. Зорина [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 83, Вып. 6. – С. 714–720.

References

1. Iantilina D.R. Utilizatsiia otrabotannykh i nekonditsionnykh katalizatorov polimerizatsii etilena za schet vosstanovleniia Sr (VI) [Utilization of waste and sub-standard polymerization catalysts of ethylene due to restitution Cr (VI)]. Ph. D. thesis. Ufa, 2006, 105 p.

2. Akhmadiev M.G., Shakirov F.F., Nazipova L.M., i dr. Modelirovanie protsessa vosstanovleniia shestivalentnogo khroma v stochnykh vodakh [Model operation of process of restitution of hexavalent chrome in sewage]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 8, pp. 47-49.

3. Budilovskis Iu.Ia. Tekhnologiya glubokoi ochistki stokov i utilizatsii otkhodov [Technology of deep cleaning of drains and salvag]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, 2006, no. 2, pp. 32-34.

4. Pashaian A.A., Zerkalenkova M.V. Novye besshlamovye i regeneratsionnye metody ochistki vody ot soedinenii khroma [New scamless and regeneration methods of water treatment from compounds of chrome]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2014, no. 9, pp. 7-9.

5. Amirkhanova N.A., Saiapova V.V. Sravnitel'naia kharakteristika reagentnykh metodov udaleniia shestivalentnogo khroma iz elektrolitov EK_hRO [The comparative characteristic of reagent methods of removal of hexavalent chrome from EHRO electrolytes]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2013, no. 5, pp. 42-43.

6. Kurbangaleeva M.Kh., Pergushova L.R., Minnikhanova E.A. Razrabotka meropriatii po minimizatsii soedinenii khroma (VI) v stochnykh vodakh proizvodstva asbestotsementnykh izdelii [Development of actions for minimization of compounds of chrome (VI) in sewage of production of asbestos-cement products]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2015, no. 1, pp. 38-41.

7. Tsybul'skaia O.N., Ksenik T.V., Kisel' A.A. et al. Obezvrezhivanie khromsoderzhashchikh otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva [Neutralization of the chromcontaining wastage of galvanic production]. *Vestnik DVO RAN*, 2015, no. 4, pp. 104-112.

8. Tsybul'skaia O.N., Ksenik T.V., Iudakov A.A. et al. Ispol'zovanie zhelezosoderzhashchikh reagentov i otkhodov metalloobrabotki dlia obezvrezhivaniia khromsoderzhashchikh gal'vanicheskikh stokov [Use of ferriferous reagents and a wastage of metal working for neutralization of the chromcontaining galvanic drains]. *Vestnik DVO RAN*, 2016, no. 6, pp. 70-76.

9. Egorov A.N., Shantarin V.D., Gulians S.T. Ispol'zovanie khromsoderzhashchego otkhoda proizvodstva v kachestve vtorichnogo syr'ia [Use of a chrome bearing withdrawal of production as secondary raw materials]. *Izvestiia vuzov. Neft' i gaz*, 2010, no. 3, pp. 111-117.

10. Egorov A.N. Ispol'zovanie khromsoderzhashchego otkhoda proizvodstva v sostave asfal'tobetonnoi smesi [Use of the chromcontaining withdrawal of production as a part of asphalt concrete mix]. *Materialy Vserossiiskoi nauchno – tekhnich. konf. «Neft' i gaz Zapadnoi Sibiri»*, Tiumen, 2009, pp. 134-139.

11. Khodiashev N.B. Sokrashchenie otkhodov gal'vanicheskikh proizvodstv putem obezvrezhivaniia i utilizatsii kontsentrirrovannykh khromsoderzhashchikh stokov [Reduction of a wastage of galvanic productions by neutralization and utilization of the concentrated chromcontaining drains]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2008, no. 12, pp. 39-40.

12. Avdeeva L.N., Borbat V.F., Mikhailov Iu.L. Ispol'zovanie med'soderzhashchego otrabotannogo sorbenta v kachestve vtorichnogo syr'ia dlia polucheniia medi s tsel'iu likvidatsii otvalov i uluchsheniia ekologicheskoi obstanovki v Omskom regione [Use of a cupriferous waste sorbent as secondary raw materials for receiving copper for the purpose of elimination of dumps and improvement of an ecological situation in the Omsk region]. *Omskii nauchnyi vestnik*, 2001, no. 17, pp. 64-67.

13. Glushankov S.L., Farberova E.A., Zorina E.I. i dr. Usovershenstvovanie tekhnologii polucheniia granulirovannogo aktivnogo uгля melkogo zerneniia AG-5 [Improvement of Technology for Producing Fine-Grained Activated Carbon AG-5]. ZhPKh, 2014, vol. 83, iss. 6, pp. 714-720.

Получено 02.07.2018

Об авторах

Фарберова Елена Абрамовна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: elenafarb@gmail.com).

Тиньгаева Елена Александровна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: teengaeva@mail.ru).

Старкова Галина Алексеевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Кузьминых Константин Геннадьевич (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

About the authors

Elena A. Farberova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of chemistry and biotechnology Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: elenafarb@gmail.com).

Elena A. Tin'gaeva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of chemistry and biotechnology Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: teengaeva@mail.ru).

Galina A. Starkova (Perm, Russian Federation) – Senior teacher, Department of chemical technologies of the Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Konstantin G. Kuz'minyh (Perm, Russian Federation) – Senior teacher, Department of chemical technologies of the Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.02

УДК 615.1-519.6

Е.В. Баньковская, И.В. ТонкоеваПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ ВЕЩЕСТВ ОТ ЛИПОФИЛЬНЫХ
КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ**

Приведены результаты исследования зависимости величины острой токсичности синтезированных веществ от липофильных констант заместителей с целью установления возможности направленного синтеза активных и низкотоксичных соединений. Исследование включало в себя определение средней смертельной дозы (LD_{50}) у 7 синтезированных веществ, поиск корреляционной зависимости между значениями средней смертельной дозы и липофильными константами заместителей. Острую токсичность соединений определяли по Прозоровскому при внутривенном введении. В результате исследования корреляционной зависимости значений LD_{50} от липофильных констант (π) заместителей при атоме азота было предложено корреляционное уравнение. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на линию регрессии.

Ключевые слова: острая токсичность, липофильные константы заместителей, биологическая активность, корреляционное уравнение, структурный аналог.

E.V. Bankovskaya, I.V. TonkoevaPerm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation**THE STUDY OF CORRELATIONS OF ACUTE TOXICITY
OF SUBSTANCES FROM LIPOPHILIC CONSTANTS
OF THE SUBSTITUENTS**

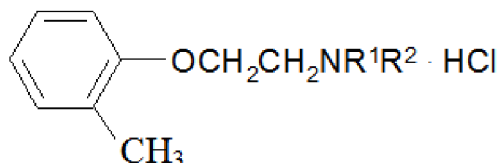
Results of a research of dependence acute toxicity values of the synthesized substances on lipophilic constants of deputies for the purpose of establishment of a possibility of the directed synthesis of active and low-toxic connections are given. The research included definition of an average lethal dose (LD_{50}) at 7 synthesized substances, search of correlation dependence between acute toxicity values and lipophilic constants of deputies. The acute toxicity of connections was determined by Prozorovsky at intravenous administration. As a result of a research of correlation dependence LD_{50} on lipophilic constants (π) of deputies at atom of nitrogen the correlation equation was offered. Experimental points well lay down to the line of regression.

Keywords: acute toxicity, lipophilic constants of deputies, biological activity, correlation equation, structural analog.

Одна из важнейших задач фармации и фармакологии – выявление зависимости между строением веществ и их биологической активностью с целью осуществления направленного синтеза фармакологических средств [1].

На проявление веществом биологической активности оказывают влияние многие факторы. Физико-химические характеристики молекулы (липофильность, константы ионизации, соответствующее распределение электронной плотности и, как следствие, возникновение зарядов на атомах азота, кислорода, атомах ароматического кольца, молярные объемы и геометрия молекулы) определяют реакционную способность соединений и их распределение во внутренних средах организма. Знание количественных характеристик токсичности необходимо для оценки опасности промежуточных и конечных веществ при планировании и проведении органического синтеза, также прогнозировании биологической активности и предсказании новых структур с заданными свойствами [2, 3]. Использование качественных и количественных соотношений структура – активность (токсичность) и токсичность – физико-химические свойства веществ дают возможность уменьшения количества тестируемых животных [4, 5].

В процессе поиска новых биологически активных соединений, проявляющих разные виды биологической активности, в том числе гипотензивную и местноанестезирующую [6, 7], был синтезирован ряд производных, представляющих собой белые или слабоокрашенные кристаллические соединения, растворимые и хорошо растворимые в воде. Общая структурная формула соединений представлена на рис. 1.



$\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NH}_2$ (**Ia**), NHCH_3 (**Iб**), NHC_2H_5 (**Iв**), $\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-i}$ (**Iг**),

$\text{NHC}_4\text{H}_9\text{-t}$ (**Iд**), $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**Iе**), $\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (**Iж**)

Рис. 1. Общая структурная формула соединений

Острую токсичность 7 синтезированных веществ определяли на белых нелинейных мышах обоего пола массой 20–25 г при внутривен-

ном введении. Вещества вводили растворенными в изотоническом растворе хлорида натрия из расчета 0,1 мл на 10 г живого веса. Результаты обрабатывали по Прозоровскому с вычислением средней смертельной дозы (LD_{50}) при $P \leq 0,05$ [8].

Согласно ГОСТу 12.1.007–76 [9] все химические вещества по величине средней смертельной дозы (LD_{50}) делятся на 4 класса (табл. 1).

Таблица 1

Классификация токсичности химических веществ
в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76

Номер класса	Класс токсичности и опасности	LD_{50} при в/в введении, мг/кг
1	Чрезвычайно токсичны	≤ 2
2	Высокотоксичны	$> 2-20$
3	Умеренно токсичны	$> 20-700$
4	Малотоксичны	> 700

Результаты определения средней смертельной дозы (LD_{50}) у изученных соединений приведены в табл. 2. Исследуемые вещества в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76 относятся к умеренно токсичным (3 класс токсичности) соединениям.

Таблица 2

Острая токсичность гидрохлоридов
2-(2'-метилфенокси)-N-алкилэтанаминов

Соединение		LD_{50} , мг/кг, в/в	Класс токсичности
Шифр	NR ¹ R ²		
Ia	NH ₂	70,8 (50,0–92,5)	3
Iб	NHCH ₃	56,4 (38,9–74,3)	3
Iв	NHC ₂ H ₅	51,5 (36,2–69,2)	3
Iг	NHC ₃ H ₇ -i	37,9 (19,3–59,4)	3
Id	NHC ₄ H ₉ -t	35,5 (20,2–50,8)	3
Ie	NHCH ₂ C ₆ H ₅	23,9 (12,3–38,3)	3
Iж	NHC ₆ H ₁₁	25,0 (16,8–35,7)	3
Пропранолол		22,5*	3
Тримекаин		39,0*	3
Лидокаин		39,3*	3

* Значение LD_{50} взято из источника [10].

Как видно из табл. 2, увеличение длины/липофильности алкильного заместителя у аминогруппы приводит к увеличению токсичности производных 2-(2'-метилфенокси)-N-алкилэтанаминов.

Средняя смертельная доза (LD_{50}) большинства соединений ниже, чем у их структурных аналогов (рис. 2), используемых в медицине в качестве гипотензивных средств (пропранолол) и местных анестетиков (тримекаин, лидокаин).

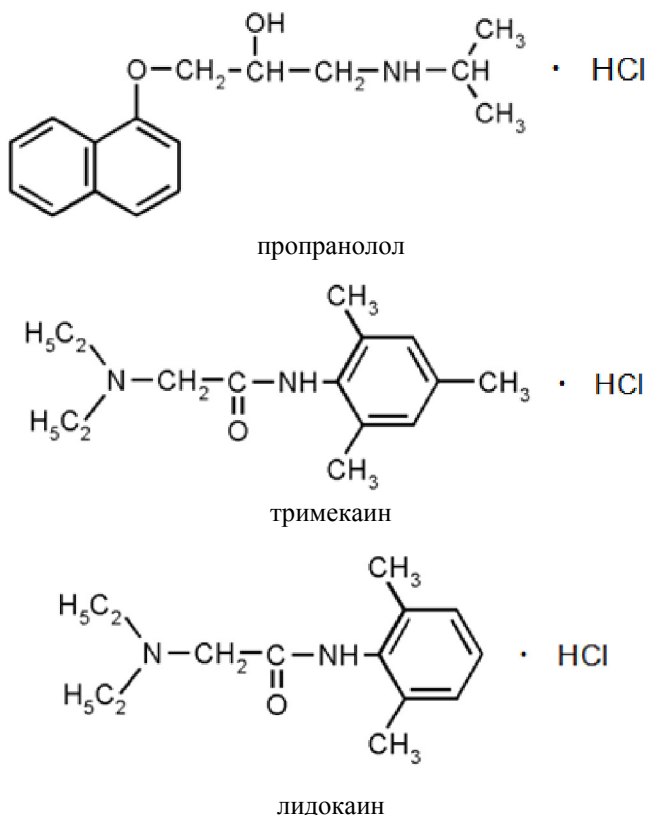


Рис. 2. Формулы структурных аналогов, применяемых в медицине

Природа заместителя при атоме азота существенно влияет на величину токсичности (LD_{50}) исследуемых соединений. При удлинении алкильного заместителя происходит дальнейшее возрастание токсичности. Учитывая близкие электронные характеристики, проявляемые заместителями при атоме азота и существенное различие соединений в токсичности, можно было полагать, что причиной различия является липофильность заместителей. С целью проверки данного предположения была исследована корреляционная зависимость значений LD_{50} от липофильных констант (π) заместителей при атоме азота, значения которых взяты из справочника [11]. В качестве количественной меры

острой токсичности использовали значения $\lg(1/LD_{50})$ (г/кг). Было получено корреляционное уравнение, подтверждающее зависимость значений $\lg(1/LD_{50})$ от констант π для 7 исследованных N-алкилзамещенных производных ($n = 7$), имеющее коэффициент корреляции ($r = 0,988$) и среднюю квадратичную ошибку ($s = 0,037$):

$$\lg(1/LD_{50}) = 0,22\pi + 3,43.$$

Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на линию регрессии (рис. 3). Линейные соотношения проявляются для небольших рядов структурно-родственных соединений в рамках узкого интервала свойств [12].

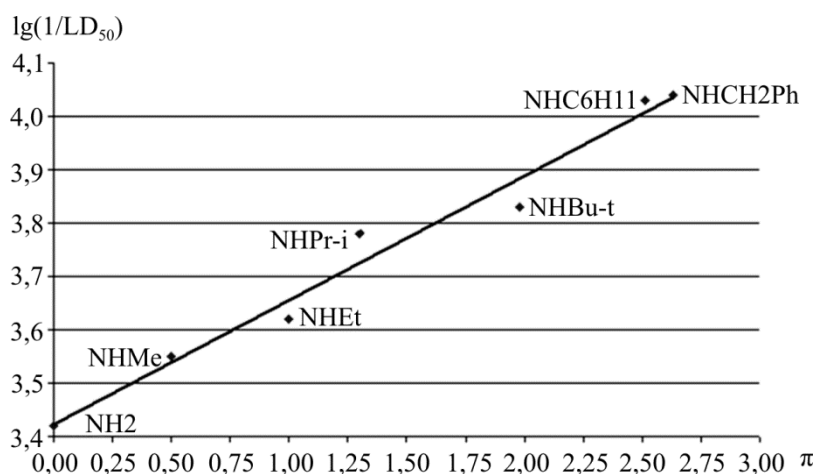


Рис. 3. Зависимость острой токсичности веществ от липофильных констант заместителей при атоме азота

Таким образом, величина острой токсичности производных 2-(2'-метилфенокси)-N-алкилэтанаминов зависит от липофильности заместителей при аминогруппе. Представляется, что при увеличении количества заместителей при атоме азота будет происходить увеличение токсичности третичных аминов.

Список литературы

1. Концепция молекулярного подобия и ее использование для прогнозирования свойств химических соединений / М.И. Скворцова, И.В. Станкевич, В.А. Палюлин [и др.] // Успехи химии. – М., 2006. – Т. 75, № 11. – С. 1074–1093.
2. Григорьев В.Ю. Количественные модели «структура-свойство» органических соединений: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Черноголовка, 2013. – 46 с.

3. Липлавская Е.А., Григорьев В.Ю., Раевский О.А. Предсказание острой токсичности органических соединений по отношению к грызунам на основе структурного и физико-химического сходства // Человек и лекарство: материалы XVIII Рос. нац. конгр. – М., 2011. – С. 612.

4. Оценка острой внутривенной токсичности органических соединений по отношению к мышам на основе межвидовых корреляций, параметров липофильности и физико-химических дескрипторов / А.Н. Раздольский, Я.В. Липлавский, О.Е. Раевская [и др.] // Человек и лекарство: материалы XVIII Рос. нац. конгр. – М., 2011. – С. 629.

5. Раевский О.А., Григорьев В.Ю., Модина Е.А. Компьютерные модели взаимосвязи структуры органических соединений и их острой токсичности // Человек и лекарство: материалы XVIII Рос. нац. конгр. – М., 2010. – С. 708–709.

6. N-(2-метилфеноксиптил)-N-циклогексиламина гидрохлорид, обладающий гипотензивной активностью: пат. Рос. Федерация / В.И. Панцуркин, Б.Я. Сыропятов, Е.В. Семеновых. – № 2303026; заявл. 05.10.2005; опубл. 20.07.2007; Бюл. № 20. – 5 с.

7. Семеновых Е.В., Сыропятов Б.Я., Панцуркин В.И. Местноанестезирующая активность производных этанаминов // Фармация. – 2006. – № 6. – С. 38–39.

8. Прозоровский В.Б. Практическое пособие по ускоренному определению средних эффективных доз и концентраций биологически активных веществ. – Байкальск, 1994. – 46 с.

9. Березовская И.В. Классификация химических веществ по параметрам острой токсичности при парентеральных способах введения // Хим.-фармац. журн. – 2003. – № 3 – С. 32–35.

10. Колла В.Э., Сыропятов Б.Я. Дозы лекарственных средств и химических соединений для лабораторных животных. – М.: Медицина, 1998. – 263 с.

11. Hansch C., Leo A., Hoekman D. Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. – Washington: ACS, 1995. – 347 p.

12. Линейные и нелинейные КССА модели острой токсичности органических соединений при их внутривенном введении / О.А. Раевский, Е.А. Липлавская, А.В. Ярков [и др.] // Биомедицинская химия. – 2012. – Т. 58, Вып. 4. – С. 357–371.

References

1. Skvortsova M.I., Stankevich I.V., Paliulin V.A. et al. Kontseptsiiia molekuliapnogo podobiiia i ee icpol'zovanie dlia ppognozipovaliiaa cvoictv ximicheckix coedinenii [The concept of molecular similarity and her use for forecasting of properties of chemical connections]. *Uspekhi khimii*, 2006, vol. 75, no. 11, pp. 1074-1093.

2. Grigor'ev V.Iu. Kolichestvennyye modeli «struktura-svoistvo» organicheskikh soedinenii [Quantitative structure – property models of organic compounds]. Abstract of Ph. D. thesis. Chernogolovka, 2013, 46 p.

3. Liplavskaia E.A., Grigor'ev V.Iu., Raevskii O.A. Predskazanie ostroi toksichnosti organicheskikh soedinenii po otnosheniiu k gryzunam na osnove strukturnogo i fiziko-khimicheskogo skhodstva [Prediction of acute toxicity of organic compounds in relation to rodents on the basis of structural and physico-chemical similarity]. *Chelovek i lekarstvo. Materialy XVIII Rossiiskogo natsional'nogo kongressa*. Moscow, 2011, pp. 612.

4. Razdol'skii A.N., Liplavskii Ia.V., Raevskaia O.E. et al. Otsenka ostroi vnutrivennoi toksichnosti organicheskikh soedinenii po otnosheniiu k mysham na osnove mezhvidovykh korreliatsii, parametrov lipofil'nosti i fiziko-khimicheskikh deskriptorov [Assessment of acute intravenous toxicity of organic compounds with respect to mice based on interspecific correlations, lipophilicity parameters and physicochemical descriptors]. *Chelovek i lekarstvo. Materialy XVIII Rossiiskogo natsional'nogo kongressa*. Moscow, 2011, pp. 629.

5. Raevskii O.A., Grigor'ev V.Iu., Modina E.A. Komp'iuternye modeli vzaimosviasi struktury organicheskikh soedinenii i ikh ostroi toksichnosti [Computer models of the relationship between the structure of organic compounds and their acute toxicity]. *Chelovek i lekarstvo. Materialy XVIII Rossiiskogo natsional'nogo kongressa*. Moscow, 2011, pp. 708-709.

6. Pantsurkin V.I., Syropiatov B.Ia., Semenovych E. V. N-(2-metilfenoksietil)-N-tsiklogeksilamina gidrokhlorid, obladaiushchii gipotenzivnoi aktivnost'iu [N-(2-methylphenoxyethyl)-N-cyclohexylamine hydrochloride, which has antihypertensive activity]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2303026 (2007).

7. Semenovych E.V., Syropiatov B.Ia., Pantsurkin V.I. Mestnoanesteziruiushchaia aktivnost' proizvodnykh etanaminov [Local anesthetic activity of ethanamine derivatives]. *Farmatsiia*, 2006, no. 6, pp. 38-39.

8. Prozorovskii V.B. Prakticheskoe posobie po uskorenному opredeleniiu srednikh effektivnykh doz i kontsentratsii biologicheskii aktivnykh veshchestv [Practical manual on the accelerated determination of the average effective doses and concentrations of biologically active substances]. Baikal'sk, 1994, 46 p.

9. Berezovskaia I.V. Klassifikatsiia khimicheskikh veshchestv po parametram ostroi toksichnosti pri parenteral'nykh sposobakh vvedeniia [Classification of chemical substances according to acute toxicity parameters for parenteral administration]. *Khimiko farmatsevticheskii zhurnal*, 2003, no. 3, pp. 32-35.

10. Kolla V.E., Syropiatov B.Ia. Dozy lekarstvennykh sredstv i khimicheskikh soedinenii dlia laboratornykh zhivotnykh [Doses of drugs and chemicals for laboratory animals]. Moscow, Meditsina, 1998, 263 p.

11. Hansch C., Leo A., Hoekman D. Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Wash.: ACS, 1995. 347 p.

12. Raevskii O.A., Liplavskaia E.A., Iarkov A.V. et al. Lineinye i nelineinye KSSA modeli ostroi toksichnosti organicheskikh soedinenii pri ikh vnutrivennom vvedenii [Linear and nonlinear KSSA models of acute toxicity of organic compounds with their intravenous administration]. *Biomeditsinskaia khimiia*, 2012, vol. 58, iss. 4, pp. 357-371.

Получено 01.08.2018

Об авторах

Баньковская Екатерина Владимировна (Пермь, Россия) – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: albit2302@mail.ru).

Тонкоева Ирина Валерьевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры высшей математики Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: iratonkoeva@yandex.ru).

About the authors

Ekanerina V. Bankovskaya (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Pharmaceutical sciences, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: albit2302@mail.ru).

Irina V. Tonkoeva (Perm, Russian Federation) – Department of Mathematics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: iratonkoeva@yandex.ru).

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.03

УДК 66.012-52

А.Г. Шумихин, С.Н. Кондрашов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

А.В. Малышенко

ООО «Ин-Верро», Пермь, Россия

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ОПЕРАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СТАДИИ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ КАРНАЛЛИТА ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧАХ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИЯ

Рассмотрены результаты анализа особенностей управления оперативным персоналом технологическим процессом стадии обезвоживания карналлита во вращающейся печи в производстве магния, позволившие сделать основной вывод о том, что для оперативного управления стадией следует применить концепцию интеллектуальной автоматизированной системы, построенной на основе производственных моделей представления знаний, отражающих опыт квалифицированных операторов-технологов.

Магний является одним из важнейших для экономики России производимых ресурсов. Повышение эффективности управления технологическими процессами стадий производства магния во многом может быть достигнуто применением эффективных автоматизированных систем. Выбору концепции автоматизированной системы управления каждой стадией должен предшествовать анализ особенностей управления технологическим процессом стадии оперативным персоналом. Поэтому актуальным является обследование стадий производства магния, в частности, стадии обезвоживания карналлита во вращающихся печах, анализ особенностей подхода к управлению технологическими процессами и функций существующих систем автоматизации.

С целью оценки степени проработанности проблемы управления технологическим процессом стадии обезвоживания карналлита проведен анализ литературных источников. Проанализировано фактическое состояние подхода к управлению процессом обезвоживания карналлита во вращающихся печах. Определен фактически один установившийся режим ведения технологического процесса производства обезвоженного карналлита во вращающейся печи – нормальный режим. Выявлены качественные признаки и количественные значения изменения величин технологических параметров, указывающие на отклонение от нормального режима ведения процесса обезвоживания. Дано описание возможных управляющих воздействий и дейст-

вий оперативного персонала для возврата технологического процесса в нормальный режим работы. С этой целью осуществлено интервьюирование сменных операторов-технологов вращающейся барабанной печи.

Ключевые слова: *производство магния, карналлит, обезвоживание, вращающаяся барабанная печь, оперативное управление, интеллектуальная автоматизированная система.*

A.G. Shumikhin, S.N. Kondrashov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

A.V. Malysenko

LLC «In-Verro» Perm, Russian Federation

**ANALYSIS OF THE SPECIFICITY
OF THE OPERATIONAL MANAGEMENT PROCESS
OF THE STAGE OF DEHYDRATION OF CARNALLITE
IN ROTARY KILNS PRODUCTION OF MAGNESIUM**

The article considers the results of the analysis of management features of operational personnel of the technological process of the stage of carnallite dehydration in a rotary kiln in the production of magnesium, which allowed to make the main conclusion that for the operational management of the stage it is necessary to apply the concept of an intelligent automated system based on the production models of knowledge representation, reflecting the experience of qualified operators-technologists.

Magnesium is one of the most important resources for the Russian economy. The increase of efficiency of control of technological processes of magnesium production stages can be achieved in many respects by the use of effective automated systems. The selection of the concept of an automated control system for each stage should be preceded by an analysis of the features of the process control of this stage by operational personnel. Therefore, it is important to examine the stages of magnesium production, in particular, the stage of carnallite dehydration in rotating kilns, analysis of the approach to process control and functions of existing automation systems.

In order to assess the degree of elaboration of the problem of process control of the stage of carnallite dehydration, the analysis of literature sources was carried out. The actual state of the approach to control the process of carnallite dehydration in rotary kilns is analyzed. In fact, one established mode of conducting the technological process of production of dehydrated carnallite in a rotary kiln – the normal mode – was determined. The qualitative characteristics and quantitative values of changes in the values of technological parameters indicating a deviation from the normal mode of the dehydration process are revealed. The description of possible control actions and actions of operational personnel for the return of the process to normal mode is given. To this end, the interviewing of replacement operators-technologists of the rotating drum kiln was carried out.

Keywords: *magnesium production, carnallite, dehydration, rotary drum furnace, operational control, intelligent automated system.*

Обезвоживание карналлита является одной из стадий производства магния электролитическим способом. Увеличение спроса на магний и сплавы происходит одновременно с развитием современных высокотехнологичных отраслей экономики: авиастроения, ракетостроения, автомобильной промышленности, нефтегазодобывающей отрасли.

В России на сегодняшний день действует два основных производителя магния и магниевых сплавов: ОАО «Соликамский магниевый завод» (г. Соликамск, Пермский край) и филиал «АВИСМА» ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (г. Березники, Пермский край).

В настоящее время в мире существуют два основных способа производства магния: электролитический (российские производители, US Magnesium, DSM) и силикотермический (китайские производители). По суммарным затратам энергии последний сопоставим с электролизом, но допускает использование более дешевых, нежели электричество, энергоносителей. Однако и электролитический способ еще не исчерпал свой потенциал. Наиболее перспективной в этом способе является карналлитовая схема (рисунок) [1]. Формула карналлита: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

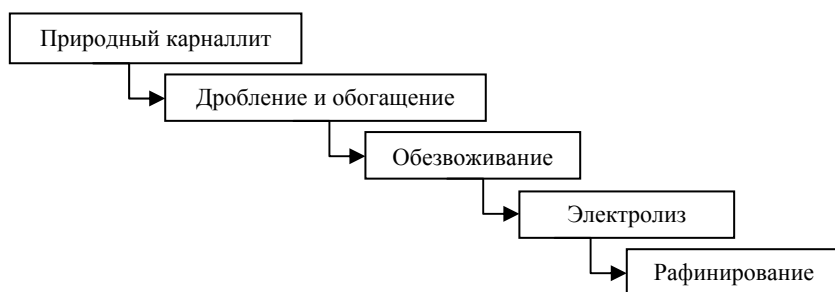


Рис. Карналлитовая схема получения магния электролизом

Рассмотрим подробнее стадию обезвоживания карналлита. В обычных условиях кристаллы карналлита содержат 6 молекул воды. Подготовка карналлита к электролизу заключается в его обезвоживании, которое обычно проводится в две стадии. На первой стадии карналлит обезвоживается в твердом состоянии до содержания влаги не выше 5 %, на второй – в расплавленном состоянии.

Первая стадия обезвоживания карналлита обычно проводится во вращающихся барабанных печах с постепенным увеличением температуры по длине печи. При медленном нагреве до 90 °С шестиводный карналлит переходит в двухводную форму, имеющую высокую темпе-

ратуру плавления (264 °С). При 150 °С двухводный карналлит переходит в безводный. Во вращающейся печи при перемещении карналлита от одного конца к другому температура его повышается, так что на выходе из печи карналлит имеет температуру 220–230 °С. В конечном продукте содержится 3–5 % H_2O и 2–3 % MgO .

Вторая стадия обезвоживания осуществляется обычно путем хлорирования карналлита в расплавленном состоянии. Карналлит из вращающейся печи поступает в плавильную камеру хлоратора, где он при 500–525 °С плавится. Расплавленный карналлит затем поступает в хлораторные камеры, в которых в присутствии углеродистого восстановителя (обычно кокс) карналлит продувается газообразным хлором, в результате чего происходит обезвоживание карналлита и хлорирование оксида магния. Температура расплава в хлорных камерах поддерживается в пределах 770–750 °С. Затем расплав попадает в миксер, где отстаивается от твердых частиц и оттуда выпускается в ковш и направляется на электролиз. После обработки карналлита в хлораторе содержание влаги в нем снижается до 0,1–0,2 %, а содержание MgO до 0,2–0,3 %.

Также известен способ обезвоживания карналлита в печах с кипящим слоем. В этом случае обезвоживание идет все время в твердом состоянии. При этом может достигаться весьма глубокое обезвоживание карналлита, в результате чего может быть исключена вторая стадия обезвоживания карналлита в расплавленном состоянии [1].

Глубина обезвоживания карналлита имеет особо важное значение для следующей стадии производства магния – электролиза. Таким образом, существует задача по совершенствованию процесса обезвоживания карналлита с выпуском и дальнейшим использованием для технологии электролиза глубокообезвоженного карналлита, что в дальнейшем позволит снизить затраты на переделе электролиза.

На основании вышеизложенного становится очевидным, что получение глубокообезвоженного карналлита возможно при четком соблюдении технологического режима на обеих стадиях обезвоживания, и в первую очередь, на первой стадии – обезвоживание во вращающихся печах, так как именно на ней из карналлита удаляется наибольшее количество влаги.

Вращающиеся печи получили достаточно широкое распространение на самых различных промышленных предприятиях в мире. Они используются в промышленности при производстве цемента [2], извести [3], керамзита [4]. Вращающиеся печи применяются также в хими-

ческой промышленности при производстве минеральных солей (соды, фосфатов); в машиностроительной сфере для нагрева мелких изделий; в черной металлургии в процессах производства губчатого железа; в производстве огнеупорных материалов для обжига кусковых фракций (магнезита, шамота и т.п.); в цветной металлургии на переделах переработки отходов и полупродуктов производства свинца и цинка, кальцинации глинозема, спекания бокситовых шихт, сушки и обезвоживания алюминиевых, магниевых, никелевых руд [5]. В справочнике [5, 6] приведен полный систематизированный обзор существующих вращающихся печей для различных производств.

Вращающаяся печь представляет собой агрегат непрерывного действия с рабочим пространством в виде полого цилиндра (барабана). Основными отличиями вращающихся печей между собой являются геометрические размеры их конструкций и устройства систем загрузки и выгрузки материалов. Основными элементами вращающейся печи являются корпус (барабан), приводной механизм, опорные бандажи, загрузочная и разгрузочная камеры. Корпус печи представляет собой сварную металлическую трубу (разных диаметров и длин в зависимости от требований технологии производства), труба изнутри может быть футерована или частично футерована огнеупорным кирпичом. Для перемещения материала при вращении корпуса он наклонен к горизонту под углом. Привод печи обеспечивает ее вращение (скорость вращения может варьироваться от 0,2 до 5 об/мин).

По энергетическому признаку вращающиеся печи относятся к печам-теплообменникам с переменным по длине режимом тепловой работы [5]. На «горячем» участке печи происходит горение топлива и осуществляется радиационный режим работы печи. По мере продвижения продуктов сгорания топлива по длине печи они охлаждаются на несколько сотен градусов, и тепловой режим работы печи постепенно становится конвективным. Точное распределение в печи зон с радиационным и конвективным режимами работы зависит от вида и параметров технологического процесса [5]. В основной своей массе вращающиеся печи работают в режиме противотока. Загружаемое в печь сырье может иметь различную степень влажности, вплоть до 40 % содержания воды. Сырье подается в верхнюю (хвостовую) часть печи и медленно движется навстречу горячим газам, образующимся в результате сгорания топлива в головной части печи. Из барабана перерабатываемое сырье в порошкообразном виде поступает в холодильник, а газообразные продукты сжигания топлива

вместе с технологическими газами направляются в систему пылегазоочистки. Время пребывания сырьевой массы во вращающейся печи должно быть достаточным для завершения всех необходимых химических превращений. Увеличение и уменьшение данного времени достигается изменением конструкций полок перегревающего устройства внутри барабана и регулированием скорости вращения печи и зависит от длины печи, типа сырья и выбранного режима технологического процесса.

В зависимости от вида перерабатываемого сырья в качестве топлива для вращающихся печей могут использоваться природный газ, мазут или твердое топливо (угольная пыль, коксовая мелочь). Для сжигания топлива используются горелки типа «труба в трубе», форсунки или специальные пылеугольные горелки [5].

Вращающаяся печь как объект управления является достаточно сложным аппаратом. Основные сложности в процессе управления возникают из-за многообразия протекающих в аппарате физических и химических превращений, большого количества возмущений, взаимного влияния величин и параметров друг на друга, сложность измерения ряда параметров и их распределенность по длине печи.

Одной из важных целей управления технологическим процессом во вращающейся печи является достижение стабильного качества продукта. На практике качество продукта определяется при ручном отборе проб с периодичностью один раз в смену. Основная доля ответственности за управление технологическим процессом во вращающейся печи возложена на сменных операторов-технологов, которые, используя свой опыт и знания процесса, осуществляют контроль за непрерывным ходом производства, при этом на всем периоде времени управления объектом требуется предельно высокая концентрация их внимания. Объем нагрузки на оператора настолько велик, что он может управлять не более чем двумя печами одновременно.

Поэтому возникает необходимость в совершенствовании систем автоматизации управления вращающимися печами для более эффективного ведения технологического процесса. Решение задачи комплексной автоматизации управления технологическим процессом во вращающейся печи становится актуальной при рассмотрении основных преимуществ, которые могут быть получены в результате. Развитие функций автоматизированной системы управления и ее элементов позволит не только улучшить условия труда оператора печи, уменьшить нагрузку на него, повысить оперативность и качество принятия

им решений по управлению печью, но также позволит стабилизировать производительность и качество выходного продукта, колебания которых в основном являются следствием человеческого фактора [11].

Анализ литературных источников показывает, что существует достаточно много подходов к организации управления технологическим процессом во вращающихся печах.

В работах [7, 8] описаны компьютерные системы мониторинга и управления процессом обжига во вращающихся печах, применяемые в цементной промышленности и цветной металлургии, основанные на данных о температурном профиле наружной поверхности корпуса печи, получаемых от сканера инфракрасного излучения. Основной проблемой в таком подходе является оперативное получение оценки параметров процесса обжига внутри печи, что затруднительно из-за высокой инерционности нагрева корпуса агрегата. Поэтому эффективное применение данного подхода возможно в основном для контроля состояния огнеупорной футеровки и улучшения состояния обмазки в печи [9].

Существуют гипотезы о возможности управления температурным профилем печи по точке с максимальным значением температуры в горячей зоне, называемой «горячей точкой» [10]. Предполагается возможность поддержания температурного режима всей печи путем удерживания этой точки в заданной зоне. Проблемным моментом такого управления является дрейф этой точки по длине печи и значению температуры, который зависит от свойства и состава сырья, нагрузки агрегата, температуры факела и т.д.

Стоит отметить публикации [12, 13], посвященные разработке систем стабилизации температурного профиля обжигаемого материала, бесконтактному методу контроля температуры шихты, компьютерным системам автоматического управления процессами обжига материалов в трубчатых вращающихся печах.

Известен метод оценки состояния в зонах спекания и охлаждения вращающейся печи на основе анализа изображений, полученных с применением относительно новой области знаний – технического зрения [14]. Представляет интерес публикация [15], в которой смоделирован регулятор теплового режима (РТР) как комплексное устройство по управлению технологическим процессом во вращающейся печи обжига сырого магнезита.

Основной недостаток всех вышеуказанных способов, методов и подходов в том, что они не имеют отношения к процессу обезвоживания

карналлита во вращающейся печи. Стоит отметить лишь упоминание об управлении обезвоживанием обогащенного карналлита как объектом с большим запаздыванием [16], где автор предлагает рассматривать вращающуюся печь как объект одноконтурной системы регулирования с большим транспортным запаздыванием. Основным и существенным недостатком данного подхода является выделение только одного параметра – температуры в последней камере печи как основного показателя качества без учета остальных параметров технологического режима. Такой подход не позволит построить полноценную автоматизированную систему управления технологическим процессом обезвоживания карналлита.

В настоящее время на практике применяют управление процессом обезвоживания карналлита посредством использования одного контура регулирования – регулирования расхода топлива по температуре в смесительной камере. Фактически управление процессом операторами в нормальном режиме происходит вручную следующим образом:

- загрузка обогащенного карналлита не регулируется и устанавливается постоянной в пределах нормы, определяемой плановым отделом предприятия исходя из потребности производства (оператор устанавливает загрузку печи посредством увеличения/уменьшения высоты слоя обогащенного карналлита на скребковом конвейере системы загрузки, высота слоя выставляется поднятием/опусканием металлической пластины над скребковым конвейером);
- разрежение в пылевой камере не регулируется, дымосос работает постоянно на открытые заслонки и по падению разряжения судят о запыленности боровов после пылевой камеры;
- подача газа с целью поддержания температуры в смесительной камере изменяется оператором вручную, при этом, контролируя положение факела, оператор изменяет расход первичного дутья, изменяя соотношение расходов газ/воздух (точное поддержание необходимой температуры в смесительной камере является ключевым моментом всего технологического процесса, а выбор этой температуры осуществляется оператором исходя из визуального контроля обезвоженного карналлита на выходе из печи);
- расход вторичного дутья устанавливается условно постоянным и не регулируется в ходе технологического процесса, вентилятор работает при угле открытия заслонки, установленном на постоянном значении (оператору удобнее поддерживать температуру в смесительной камере только изменением расходов газа и первичного дутья);

- скорость вращения печи не регулируется и является постоянной величиной, задаваемой установленным редуктором (оператор не имеет возможности изменять скорость вращения печи).

Основной целью управления технологическим процессом обезвоживания карналлита является поддержание температуры в смесительной камере точно в пределах 590–610 °С при постоянной загрузке обогащенного карналлита в печь.

Описанный выше способ ручного управления время от времени приводит к перегрузке печи, в результате чего происходит явление «сваривания» карналлита в середине печи. Температура в зоне «сваривания» возрастает, качество готового продукта падает, резко растет температура на выходе в пылевой камере, повышается вероятность выхода брака. Если оператор не успел произвести своевременное снижение температуры в смесительной камере, то для возвращения процесса в нормальный режим работы может потребоваться остановка печи и чистка внутреннего пространства ее барабана.

Для сменного оператора вращающаяся печь как объект управления является «черным ящиком» и процессы превращения материала, происходящие внутри по всей длине барабана, не могут быть описаны им в явном виде. По сути при ведении технологического процесса оператор опирается, в основном, на визуальный контроль обезвоженного карналлита на выходе из печи и предпринимает действия по управлению процессом исходя из следующих характеристик продукта: равномерного цвета, размера гранул, отсутствия спекшихся комков. Таким образом, на основе своего опыта, оператор может прогнозировать будущий ход процесса и осуществить операции по его регулированию. При экспертной оценке мнения оперативного персонала установлено, что желательно производить измерение температуры в середине длины барабана, так как предположительно, в этой области находится зона «сваривания» обогащенного карналлита. Наблюдение температуры середины барабана позволило бы оператору своевременно установить момент «сваривания» карналлита (по резкому повышению температуры) и предпринять соответствующие действия. Однако реализовать измерение температуры в середине длины внутри барабана технически затруднительно.

Технологический процесс производства обезвоженного карналлита во вращающихся печах представляет собой непрерывный процесс, протекающий при условно постоянных регламентных значениях технологических параметров. При нормальном режиме протекания

технологического процесса в печи и постоянной загрузке основными контролируемыми параметрами с соответствующими пределами изменения являются:

- температура входящих газов в смесительной камере (590–610 °С);
- температура выходящих газов в пылевой камере (115–130 °С);
- давление воздуха первичного дутья (1,35–1,65 кгс/см²);
- давление воздуха вторичного дутья (0,95–1,15 кгс/см²);
- разряжение (10–11 мм вод. ст.).

Сменный оператор также визуально контролирует обезвоженный карналлит на выходе из печи.

Таким образом, регламентирован фактически один установившийся режим ведения технологического процесса производства обезвоженного карналлита во вращающейся печи – нормальный режим. Управление печью в нормальном режиме протекания технологического процесса заключается в соблюдении его сменным оператором.

Существует ряд факторов, при изменении которых нормальный режим ведения технологического процесса производства обезвоженного карналлита во вращающейся печи может быть нарушен. Возникает необходимость осуществления управляющих воздействий для возврата технологического процесса в нормальный режим. Описание этих факторов и способов учета их при управлении процессом получено путем интервьюирования сменных операторов вращающейся печи.

Фактор 1 – источник подачи сырья в печь. Подача сырья (обогащенного карналлита) в печь может осуществляться от двух источников: с конвейера и со склада (из кучи). Изменение источника подачи сырья происходит один раз в сутки. Днем сырье подается обычно с конвейера, а ночью – со склада. Воздействие этого фактора на технологический процесс объясняется разным качеством сырья от разных источников, точнее, разным содержанием влаги в сырье. Поскольку склад находится под открытым небом, то на сырье воздействуют осадки, и оно становится более влажным, чем сырье, поступающее по конвейеру. Таким образом, при изменении источника подачи сырья имеет место переходный процесс в технологическом режиме печи.

Поскольку оператор заранее осведомлен о переходе с одного источника сырья на другой, то он имеет возможность заблаговременно выполнить операции, направленные на поддержание технологического процесса в рамках нормального режима.

При изменении подачи сырья с конвейера на склад из-за повышения влажности подаваемого обогащенного карналлита снижается

температура в пылевой камере. В этом случае возможны следующие управляющие воздействия: увеличение задания регулятору температуры в смесительной камере, увеличение задания регулятору вторичного дутья (увеличение объема воздуха в пространстве печи), снижение количества подаваемого сырья (загрузки печи) без изменения заданий регулятору температуры и регулятору вторичного дутья.

При изменении подачи сырья со склада на конвейер снижается влажность подаваемого обогащенного карналлита и увеличивается температура в пылевой камере. В этом случае управляющие воздействия заключаются в уменьшении задания регулятору температуры в смесительной камере, уменьшении объема воздуха, подаваемого в пространство печи.

Фактор 2 – включение хлоратора. В нормальном режиме работы вращающейся печи первичный и вторичный воздух подаются в печь из боровов хлорсодержащих газов, которые образуются от работы хлоратора. Включение нагрева хлоратора происходит периодически с целью поддержания температуры в хлораторе в диапазоне 700–800 °С. Как только температура в хлораторе снижается до 700 °С, включают нагрев и доводят температуру до 800 °С. Затем выключают нагрев и ожидают, пока температура не снизится. Таким образом, после включения нагрева хлоратора через некоторое время (около 15 мин) температура хлорсодержащих газов в боровых резко повышается, что приводит к резкому повышению температуры первичного и вторичного воздуха. Как следствие, происходит скачкообразное увеличение температуры в смесительной камере на 10–15 °С, что свидетельствует о выходе технологического процесса из нормального режима.

В этом случае необходимо выполнить следующие операции управления: уменьшить задания регулятору температуры в смесительной камере на определенное время (около 30 мин), с последующим возвратом к предыдущему заданию.

Фактор 3 – температура в пылевой камере. При нормальном режиме работы вращающейся печи значение температуры в пылевой камере находится в диапазоне 115–130 °С и не должно изменяться без участия сменного оператора. Но практика показывает, что иногда может происходить внезапное изменение температуры в пылевой камере в сторону увеличения. Значительное (на 10 %) увеличение температуры в пылевой камере происходит без видимых изменений остальных технологических параметров вращающейся печи. Например, температура в пылевой камере в течение короткого промежутка времени

(20 мин) увеличилась с 120 до 130 °С. В таком случае принято говорить об эффекте сваривания (спекания) обогащенного карналлита в полости вращающейся печи, что может привести к налипанию карналлита на стенки и полки печи и полной остановке вращающейся печи на ремонт. Причина возникновения такого эффекта не выявлена и со слов операторов может быть вызвана изменением качества сырья.

При внезапном увеличении температуры в пылевой камере (на 10 % за 20 мин) необходимо выполнение следующих операций управления: уменьшить задание регулятору температуры в смесительной камере, уменьшить задание регулятору вторичного дутья (уменьшить объем воздуха, подаваемого в пространство печи).

Фактор 4 – запыление горелочных устройств. Подача первичного воздуха на горелочные устройства производится из боровов и сопровождается наличием карналлитовой пыли, что в свою очередь приводит к постепенному оседанию пыли на выкиде горелочных устройств. В условиях высокой температуры в топке карналлитовая пыль плавится и застывает на краях горелочного устройства, уменьшая тем самым пропускную способность горелки для прохождения природного газа и первичного воздуха. Как следствие, происходит уменьшение условного диаметра выходного отверстия устройства, пропадает возможность регулирования расхода первичного дутья, повышается давление первичного воздуха на входе в горелочное устройство. Все это во взаимосвязи приводит к тому, что возникает необходимость снижать нагрузку на вращающуюся печь путем уменьшения подачи сырья, а в случае критического засорения горелочных устройств возникает необходимость остановки и чистки их.

Со слов операторов чистка горелочных устройств во время работы печи возможна путем механического воздействия на устройства «аккуратными» ударами. По факту, нормальная чистка возможна лишь после остановки технологического процесса и охлаждения топки печи.

Судить о чистоте горелочного устройства можно по давлению первичного воздуха, подаваемого на устройство. При повышении давления первичного воздуха на 10 % и неизменном соотношении газ/воздух можно уже говорить о критической степени загрязнения горелочного устройства. В этом случае управляющее воздействие должно быть направлено на поддержание температурного режима печи путем незначительного уменьшения задания регулятору вторичного дутья (уменьшение объема воздуха, подаваемого в пространство печи).

Фактор 5 – визуальный контроль. Сменные операторы имеют возможность производить визуальный контроль продукта на выходе из

вращающейся печи. Такой контроль позволяет косвенно судить о качестве протекания технологического процесса обезвоживания карналлита. Со слов операторов можно выделить пять оценочных состояний продукта:

- 1) очень хорошо (пыль мелкая рассыпчатая);
- 2) хорошо (пыль мелкая и маленький окатыш, рассыпчатые);
- 3) удовлетворительно (пыль мелкая, маленький и крупный окатыш, рассыпчатые);
- 4) плохо (пыль мелкая нерассыпчатая творожистая);
- 5) очень плохо (пыль, мелкий и крупный окатыш, комки, нерассыпчатые творожистые).

Ухудшение качества состояния продукта чаще всего вызвано наличием избытка влаги в барабане вращающейся печи. Причиной появления избыточной влаги, очевидно, является качество сырья, подаваемого на обезвоживание.

Таким образом, сменному оператору, который своевременно осуществил визуальный контроль и обнаружил ухудшения в оценочных состояниях продукта, необходимо увеличить объем газовоздушной смеси в барабане вращающейся печи, чтобы удалить избыточную влагу и вернуть оценочные состояния продукта в норму.

В этом случае необходимо выполнить следующую управляющую операцию: увеличить задание регулятору температуры в смесительной камере с одновременным незначительным увеличением задания регулятору вторичного дутья.

Фактор 6 – нагрузка по сырью. При нормальном режиме работы вращающейся печи загрузка обогащенного карналлита (нагрузка по сырью) оперативно не регулируется и устанавливается постоянной в пределах нормы, определяемой плановым отделом предприятия, исходя из потребности в выпуске продукции. Но сменный оператор в любой момент может изменить нагрузку по сырью в случае, если это позволит стабилизировать технологический процесс либо уменьшить воздействие внешних возмущений на протекание технологического процесса. Изменение нагрузки по сырью производится сменным оператором посредством увеличения/уменьшения высоты слоя обогащенного карналлита на скребковом конвейере (питателе) системы загрузки. Высота слоя выставляется поднятием/опусканием металлической пластины над скребковым конвейером и измеряется в сантиметрах.

Со слов сменных операторов чаще всего изменение нагрузки по сырью производят при смене источников подачи сырья (конвейер и склад). Обычно при переходе на складское сырье нагрузку уменьшают

на 3–4 см высоты слоя на питателе, т.е. на 1,2 т/ч. Максимальная нагрузка по сырью соответствует 16 см слоя, что составляет 6,4 т/ч. При нормальном режиме работы вращающейся печи нагрузка по сырью обычно 14–15 см слоя, что составляет 5,6–6,0 т/ч.

В случае уменьшения нагрузки по сырью необходимо уменьшить задания регулятору температуры в смесительной камере и в случае увеличения нагрузки увеличить задание регулятору температуры в смесительной камере.

Таким образом, по информации, полученной при интервьюировании сменных операторов, выделено шесть основных факторов, наличие которых может нарушить нормальный режим ведения технологического процесса производства обезвоженного карналлита во вращающейся печи, и два управляющих воздействия для возврата технологического процесса в нормальный режим. Экспертные данные приведены в таблице.

Экспертные данные

№ п/п	Наименование фактора	Технологическая особенность	Управляющее воздействие
F1	Источник подачи сырья в печь	Вводится вручную	Увеличение/уменьшение задания на регулятор температуры в смесительной камере. Увеличение/уменьшение задания на регулятор вторичного дутья
F2	Включение хлоратора	Вводится вручную	Увеличение/уменьшение задания на регулятор температуры в смесительной камере
F3	Температура в пылевой камере	Вводится вручную	Увеличение/уменьшение задания на регулятор температуры в смесительной камере. Увеличение/уменьшение задания на регулятор вторичного дутья
F4	Запыление горелочных устройств	Давление воздуха первичного дутья	Увеличение/уменьшение задания на регулятор вторичного дутья
F5	Визуальный контроль	Вводится вручную	Увеличение/уменьшение задания на регулятор температуры в смесительной камере. Увеличение/уменьшение задания на регулятор вторичного дутья
F6	Нагрузка по сырью	Положение пластины в скребковом конвейере. Вводится вручную	Увеличение/уменьшение задания на регулятор температуры в смесительной камере

Выполненные в работе исследования показывают, что для эффективного автоматизированного управления производством обезвоживания карналлита во вращающейся барабанной печи необходимо учитывать решения, принимаемые операторами-технологами, и соответствующие действия по управлению, не поддающиеся описанию формальными аналитическими зависимостями (моделями). Анализ особенностей стадии обезвоживания позволяет сделать вывод о том, что для оперативного управления процессом следует использовать концепцию интеллектуальной автоматизированной системы, построенной на основе продукционных моделей представления знаний, отражающих в том числе опыт квалифицированных операторов-технологов.

Список литературы

1. Металлургия черных и цветных металлов: учеб. для вузов / Е.В. Челищев [и др.]. – М.: Металлургия, 1993. – 447 с.
2. Древицкий Е.Г. Повышение эффективности работы вращающихся печей. – М.: Стройиздат, 1990. – 224 с.
3. Монастырев А.В. Производство извести. – М.: Высшая школа, 1971. – 272 с.
4. Онацкий С.П. Производство керамзита. – М.: Стройиздат, 1971. – 312 с.
5. Лисиенко В.Г. Вращающиеся печи: теплотехника, управление и экология: справ.: в 2 кн. – Кн. 1. – М.: Теплотехник, 2004. – 688 с.
6. Лисиенко В.Г. Вращающиеся печи: теплотехника, управление и экология: справ.: в 2 кн. – Кн. 2. – М.: Теплотехник, 2004. – 592 с.
7. Салихов З.Г., Бекаревич А.А. Компьютерная система автоматического управления процессами обжига материалов в трубчатых вращающихся печах // Цветные металлы. – 2003. – № 5. – С. 89–91.
8. Пат. 2232959 Рос. Федерация, МПК F27B7/42, F27D19/00. Система управления процессом обжига материала во вращающейся печи/Салихов З.Г., Шубин В.И., Бекаревич А.А., Салихов К.З. – № 2002102511/02, заявл. 01.02.2002; опубл. 10.03.2005.
9. Шубин М.В. Автоматическая система предупреждения аварий (разрушения огнеупорной футеровки) мощных вращающихся печей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.06. – М., 2010. – 28 с.
10. Гельфанд Я.Е. Управление цементным производством с использованием вычислительной техники. – Л.: Стройиздат, 1973. – 178 с.
11. Бажанов А.Г. Управление вращающейся печью для обжига цементного клинкера на основе нечетких диаграмм поведения ее узлов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.06 / БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2013. – 20 с.

12. Салихов З.Г. Разработка бесконтактного метода автоматического контроля температуры обжигаемого материала по всей длине вращающейся печи // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 6. – С. 67–73.

13. Салихов З.Г. Алгоритм расчета установок регуляторов стабилизации температурного профиля обжигаемого материала в функции длины корпуса вращающейся печи // Цветные металлы. – 2003. – № 3. – С. 92–96.

14. Юдин Д.А. Автоматизированная система управления вращающимися печами с применением технического зрения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.06 / БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2014. – 19 с.

15. Шатилов О., Чепланов А., Чуйков С. Автоматизированная система контроля и регулирования вращающихся печей // Современные технологии автоматизации. – 2002. – № 3. – С. 20–27.

16. Беккер В.Ф. Решение технологических проблем действующего производства средствами автоматизации: моногр.: в 2 т. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. – Т. 2. – 176 с.

References

1. Chelishchev E.V et al. Metallurgii chernykh i tsvetnykh metallov [Metallurgy of ferrous and non-ferrous metals]. Moscow, Metallurgii, 1993, 447 p.

2. Drevitskii E.G. Povyshenie effektivnosti raboty vrashchaiushchikhsia pechei [Improving the efficiency of rotary kilns]. Moscow, Stroiizdat, 1990, 224 p.

3. Monastyrev A.V. Proizvodstvo izvesti [Lime production]. Moscow, Vysshaia shkola, 1971, 272 p.

4. Onatskii S.P. Proizvodstvo keramzita [Production of expanded clay]. Moscow, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, 1971, 312 p.

5. Lisienko V.G. Vrashchaiushchiesia pechi: teplotekhnika, upravlenie i ekologiya. Chast 1. [Rotary kiln: thermal engineering, management and ecology. Part 1]. Moscow, Teplotekhnika, 2004, 688 p.

6. Lisienko V.G. Vrashchaiushchiesia pechi: teplotekhnika, upravlenie i ekologiya. Chast 2. [Rotary kiln: thermal engineering, management and ecology. Part 2]. Moscow, Teplotekhnika, 2004, 592 p.

7. Salikhov Z.G., Bekarevich A.A. Komp'iuternaia sistema avtomaticheskogo upravleniia protsessami obzhiga materialov v trubchatykh vrashchaiushchikhsia pechakh [Computer system of automatic control of firing processes in tubular rotary kilns]. *Nauchno-tekhnicheskii zhurnal «Tsvetnye metally»*, no. 5, 2003, pp. 89-91.

8. Salikhov Z.G., Shubin V.I., Bekarevich A.A., Salikhov K.Z. Sistema upravleniia protsessom obzhiga materiala vo vrashchaiushchiesia pechi [Control system of the material firing process in a rotary kiln]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2002102511/02, (2005).

9. Shubin M.V. Avtomaticheskaiia sistema uprezhdeniia avarii (razrusheniia ognepurnoi futerovki) moshchnykh vrashchaiushchikhsia pechei [Automatic system of accident prevention (destruction of refractory lining) of powerful rotary kilns]. Abstract of Ph. D. thesis. Moscow, 2010, 28 p.

10. Gel'fand Ia.E. Upravlenie tsementnym proizvodstvom s ispol'zovaniem vychislitel'noi tekhniki [Management of cement production with the use of computers]. Leningrad, Stroiizdat, 1973, 178 p.

11. Bazhanov A.G. Upravlenie vrashchaiushcheisia pech'iu dlia obzhiga tsementnogo klinkera na osnove nechetkikh diagramm povedeniia ee uzlov [Control of the rotating kiln for firing cement clinker based on fuzzy diagrams of the behavior of its nodes]. Abstract of Ph. D. thesis. Belgorod, 2013, 20 p.

12. Salikhov Z.G. Razrabotka beskontaktnogo metoda avtomaticheskogo kontrolya temperatury obzhigaemogo materiala po vsei dline vrashchaiushcheisia pechi [Development of non-contact method of automatic temperature control of the fired material along the entire length of the rotary kiln]. *Izvestiia Vuzov. Ser. Tsvetnaia metallurgiya*, 2002, no. 6, pp. 67-73.

13. Salikhov Z.G. Algoritm rascheta ustanovok regulatorov stabilizatsii temperaturnogo profil'ia obzhigaemogo materiala v funktsii dliny korpusa vrashchaiushcheisia pechi [Algorithm of calculation of the regulators of stabilization of the temperature profile of the fired material in the function of the length of the rotary kiln body]. *Tsvetnye metally*, 2003, no. 3, pp. 92-96.

14. Iudin D.A. Avtomatizirovannaiia sistema upravleniia vrashchaiushchimisia pechami s primeneniem tekhnicheskogo zreniia [Automated control system of rotary kilns with the use of technical vision]. Abstract of Ph. D. thesis. Belgorod, 2014, 19 p.

15. Shatilov O., Cheplanov A., Chuikov S. Avtomatizirovannaiia sistema kontrolya i regulirovaniia vrashchaiushchikhsia pechei [Automated control and regulation system of rotary kilns]. *Zhurnal «Sovremennye tekhnologii avtomatizatsii»*, no. 3, 2002, pp. 20-27.

16. Bekker V.F. Reshenie tekhnologicheskikh problem deistvuiushchego proizvodstva sredstvami avtomatizatsii. T. 2: proizvodstvo gubchatogo titana [Solution of technological problems of the existing production by means of automation. Vol. 2: proizvodstvo gubchatogo titana [production of titanium sponge]. Perm, Izd-vo Perm. nats. issled. politekhn. un-ta, 2015, 176 p.

Получено 05.07.2018

Об авторах

Шумихин Александр Георгиевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автоматизации технологических процессов Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: shumichin@gmail.com).

Кондрашов Сергей Николаевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизации технологических процессов Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: Sergej.Kondrashov@pnos.lukoil.com).

Малышенко Антон Викторович (Пермь, Россия) – коммерческий директор ООО «Ин-Верро» (614064, г. Пермь, ул. Героев Хасана, 41, e-mail: inverro@perm.ru).

About the authors

Alexandr G. Shumikhin (Perm, Russian Federation) – Doctor in Technical Sciences, Professor, Head of Department of Automation of Technological Processes, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: shumichin@gmail.com).

Sergej N. Kondrashov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Automation of Technological Processes, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: Sergej.Kondrashov@pnos.lukoil.com).

Anton V. Malysenko (Perm, Russian Federation) – Commercial Director LLC ‘In-Verro’ (41, Geroev Khasana str., Perm, 614064, e-mail: inverro@perm.ru).

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.04

УДК 621.6.033

И.В. Литвинец, Н.А. Небогина, И.В. ПрозороваИнститут химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия**ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК
НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДЕЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ**

Исследовано влияние присадок на основе полиалкилметакрилатов на реологические свойства и процесс образования парафиновых отложений малопарафинистых, парафинистых и высокопарафинистых нефтяных дисперсных систем. Объектами исследования являлись искусственно приготовленные модельные растворы нефтяного парафина (НП) в осветительном керосине в концентрациях 3, 6, 10 и 20 мас. %.

Температуру застывания исследуемых образцов определяли с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл». Реологические свойства модельных нефтяных систем изучали с использованием реометра BROOKFIELD DV-III ULTRA. Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, основанной на методе «холодного стержня».

Показано, что на структурно-механические свойства малопарафинистой (3 мас. % НП) и парафинистой (6 мас. % НП) нефтяных систем с высокой эффективностью действует присадка № 4, содержащая полиалкилметакрилат в концентрации 50 мас. %. При этом для этих систем возможно использование присадок, содержащих 30–40 мас. % полимера (эффективность действия присадок отличается незначительно). Депрессия температуры застывания малопарафинистых и парафинистых НДС в присутствии присадки № 4 составляет свыше 60 °С. При добавлении присадки № 4 в 6%-ный раствор НП в керосине вязкость системы снижается в среднем в 7 раз, а энергия разрушения надмолекулярной структуры системы – в 5,5 раза. Установлено, что максимальную степень ингибирования (около 90 %) для 3 и 6%-ных растворов НП показали присадки № 4 и 5.

Показано, что с увеличением содержания НП в растворе до 10 и 20 % снижается эффективность действия всех исследуемых присадок. Использование присадки № 5, содержащей 60 мас. % полиалкилметакрилата, приводит к снижению вязкости (в 2,5–3 раза) и прочности структур (в 6–8 раз), формирующихся при температурах фазовых переходов, моделей высокопарафинистых нефтяных систем. С увеличением содержания НП в растворе от 10 до 20 мас. % влияние присадок на температуру застывания и количество парафиновых отложений моделей высокопарафинистых нефтяных систем значительно снижается. Введение присадки № 5 позволяет снизить температуру застывания 10%-ного раствора НП в керосине на 22 °С, а 20%-ного раствора НП в керосине на 7,5 °С. Следует отметить,

что количество ПО 10%-ного раствора НП в керосине в присутствии присадки № 5 снижается на 76 %, 20%-ного раствора НП – 26 %. Установлено, что в составе осадков, выделенных из высокопарафинистых нефтяных систем в присутствии эффективной присадки № 5, наблюдается минимальное содержание жидких углеводородов $\sum C_{10}-C_{15}$ и максимальная доля твердых n-алканов $\sum C_{21}-C_{38}$.

Ключевые слова: модельные нефтяные системы, парафиновые отложения, вязкость, температура застывания, парафиновые углеводороды.

I.V. Litvinets, N.A. Nebogina, I.V. Prozorova

Institute of petroleum chemistry Russian academy
of sciences Siberian branch, Tomsk, Russian Federation

EFFECT OF POLYMER ADDITIVE ON STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE MODEL OIL SYSTEMS

The effect of polymer additive based on a polyalkylmethacrylate on rheological properties and the process of wax deposition of oil disperse systems were investigated. Solutions of petroleum paraffin (PP) in kerosene simulating oils of different composition: 3 wt. % – model of low-paraffin, 6 wt. % – model of paraffin, 10 and 20 wt. % – models of highly paraffin oil disperse systems were chosen as the objects of investigation.

The pour point (TZ) of the samples was determined on the 'Crystal' OPLCM device. The rheological properties of the model solutions were measured using a Brookfield DV-III ULTRA viscometer. A quantitative evaluation of deposition process was carried out on a unit developed for testing by the 'coldfinger' method. It was shown that the depression of the pour point for model solutions containing 3 and 6 wt. % of PP after the Additive № 4 (containing polyalkylmethacrylate in a concentration of 50 wt. %) addition is more than 60 °C. In the presence of an Additive № 4 the viscosity of 6 wt % PP solution decreases by factor of 7, and the energy of destruction of the supramolecular structure of the system by factor of 5,5. It was found that the degree of inhibition of the Additives № 4 and № 5 in model systems with a PP content 3 and 6 wt % is about 90 %.

Efficiency of Additives decreases with the increase in concentration of PP to 10 and 20 wt %. Depression of the pour point for model solutions containing 10 and 20 wt. % of PP after addition of the Additive № 5 containing polyalkylmethacrylate in a concentration of 60 wt. % is 22 and 7,5 °C respectively. In the presence of an Additive № 5 the viscosity of 10 and 20 wt % PP solutions decreases by factor of 3, and the energy of destruction of the supramolecular structure of the system by factor of 6-8. It was shown that the degree of inhibition of an Additive № 5 in model systems with a PP content 10 and 20 wt % is 76 and 26 % respectively. The composition of n-alkanes in a deposit selected from a 10 wt % PP solution in the presence of an Additive № 5 is characterized by the maximum content of solid n-alkanes $C_{27}-C_{34}$ and minimum content of low-molecular $C_{21}-C_{26}$ hydrocarbons.

Keywords: model oil systems, wax deposits, viscosity, pour point, paraffin hydrocarbons.

В настоящее время в связи с истощением запасов легких нефтей все более актуальным становится изучение тяжелых нефтяных систем, характеризующихся повышенным содержанием парафиновых углево-

дородов (ПУ) [1]. Парафинистые и высокопарафинистые нефтяные дисперсные системы (НДС) в условиях низких температур проявляют свойства неньютоновских жидкостей, без учета которых их добыча и транспортировка невозможна [2–4]. При добыче и транспортировке таких нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности скважин, уменьшению поперечного сечения нефтепроводов и, как следствие, к увеличению затрат на транспорт сырья [4].

Регулирование структурно-механических свойств НДС возможно различными физико-химическими способами (термическая обработка нефти, акустическое воздействие, использование углеводородных разбавителей и полимерных присадок) [5, 6]. Наиболее выгодным и экономически целесообразным способом улучшения структурно-механических характеристик парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем и снижения количества АСПО является использование полимерных присадок [7–9]. Полимеры, входящие в состав химических реагентов, имеют разную микроструктуру и молекулярные характеристики, при этом наиболее эффективными являются присадки, содержащие сополимеры алкилметакрилатов [10–12].

Поэтому научный и практический интерес представляет исследование поведения нефтяных дисперсных систем с различным содержанием ПУ после введения полимерных присадок на основе полиалкилметакрилатов.

В качестве объектов исследования были выбраны модельные системы, представляющие собой растворы нефтяного парафина (НП) (ГОСТ 23683–89) в осветительном керосине (ТУ 38401-58-10–90) в различных концентрациях – 3 % мас. (модель малопарафинистой НДС), 6 мас. % (модель парафинистой НДС), 10 и 20 мас. % (модели высокопарафинистых НДС).

Массовую долю полиалкилметакрилата в растворах присадки варьировали от 20 до 60 мас. %, в качестве растворителя использовали толуол (ГОСТ 5789–78). Состав присадок представлен в табл. 1.

Реологические параметры исследуемых модельных нефтяных систем определяли с помощью программируемого ротационного вискозиметра BROOKFIELD DV-III ULTRA, позволяющего проводить исследование реологических свойств неньютоновских и ньютоновских жидкостей при различных температурах и скоростях сдвига.

Таблица 1

Состав исследуемых присадок

Образец	Содержание полимера, мас. %	Содержание толуола, мас. %
Присадка № 1	20,0	80,0
Присадка № 2	30,0	70,0
Присадка № 3	40,0	60,0
Присадка № 4	50,0	50,0
Присадка № 5	60,0	60,0

Температуру застывания и помутнения исследуемых объектов определяли с помощью высокоточного измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл», предназначенного для экспресс-анализа дизельных топлив и масел, а также авиационных керосинов в лабораторных и заводских условиях.

Количественную оценку процесса образования парафиновых отложений (ПО) проводили на установке, основанной на методе «холодного стержня». В эксперименте используется значительный температурный градиент между средой (модельной нефтяной системой) и холодным стержнем, что позволяет более четко проследить за протекающими процессами.

Индивидуальный состав нормальных алканов (*n*-алканов) исследуемых образцов изучали методом хромато-масс-спектрометрии. Работа выполнена с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия) и хроматографической кварцевой капиллярной колонки фирмы Thermo Scientific. Индивидуальные органические соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали спектроструктурные корреляции программы X-Calibur и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST.

Микроструктуру осадков, полученных из модельных систем, изучали в тонком слое с помощью микроскопа серии Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 450 раз.

Для модельных растворов НП в керосине было изучено влияние присадок, характеризующихся различным содержанием полимера, в концентрации 0,05 мас. % на значения температур помутнения и застывания.

Использование присадок незначительно (на 2–3 °С) снижает температуру помутнения исследуемых модельных растворов НП в керосине (табл. 2). Следует отметить, что при одной и той же температуре растворы НП в присутствии присадок характеризуются большей прозрачностью по сравнению с исходными.

Таблица 2

Влияние присадок на температуру помутнения (T_p)
модельных растворов нефтяного парафина в керосине

Образец	Температура помутнения T_p , °C			
	3%-ного раствора	6%-ного раствора	10%-ного раствора	20%-ного раствора
Исходный раствор	+14,2	+18,8	+21,0	+24,3
Раствор + Присадка № 1	+12,3	+18,1	+19,6	+23,1
Раствор + Присадка № 2	+11,4	+17,7	+18,9	+22,6
Раствор + Присадка № 3	+11,8	+17,5	+18,8	+22,3
Раствор + Присадка № 4	+11,0	+16,9	+18,2	+22,2
Раствор + Присадка № 5	+11,3	+16,6	+18,0	+21,8

В табл. 3 приведены результаты по исследованию влияния присадок на температуру застывания модельных растворов НП в керосине. Установлено, что использование присадок № 1–5 значительно снижает температуру застывания малопарафинистых и парафинистых НДС (3 и 6 мас. % раствор НП). Максимальный эффект наблюдается при использовании присадки № 4, содержащей 50 % полимера, ΔT_z 3%-ного раствора НП составляет 62,5 °C, а 6%-ного раствора – 73 °C. Следует отметить, что изменение концентрации полимера в составе присадок для 3%-ного раствора НП в керосине незначительно влияет на депрессию температуры застывания (ΔT_z составляет 56–62 °C).

Таблица 3

Влияние присадок на температуру застывания (T_z)
модельных растворов нефтяного парафина в керосине

Образец	Температура застывания T_z , °C			
	3%-ного раствора	6%-ного раствора	10%-ного раствора	20%-ного раствора
Исходный раствор	+1,3	+12,9	+18,4	+25,4
Раствор + Присадка № 1	–56,0	–40,1	+18,0	+24,5
Раствор + Присадка № 2	–57,0	–46,9	+1,5	+22,7
Раствор + Присадка № 3	–55,0	–49,3	–2,9	+19,9
Раствор + Присадка № 4	–61,2	–60,0	–3,0	+18,0
Раствор + Присадка № 5	–58,0	–52,8	–3,8	+17,9

Увеличение содержания НП в растворе до 10 мас. % приводит к снижению эффективности действия исследуемых присадок. Для 10 и 20%-ного растворов НП в керосине, моделирующих высокопарафинистые НДС, характерна высокая температура застывания 18 и 25 °C,

которая максимально снижается при применении присадки № 5, содержащей 60 мас. % полимера. В присутствии присадки № 5 ΔT_z 10%-ного раствора НП составляет 22 °С, а 20%-ного раствора НП – 7,5 °С.

Определено влияние присадок № 1–5 на реологические характеристики исследуемых моделей парафинистой и высокопарафинистых НДС с помощью реометра BROOKFIELD DV-III ULTRA (рис. 1 и 2).

Вязкость 3%-ного раствора НП в керосине (малопарафинистой НДС), измеренная капиллярным вискозиметром, составляет 1,62 мПа·с. В связи с тем, что BROOKFIELD DV-III ULTRA позволяет проводить измерения вязкости в диапазоне от 0,02 до 60 000 Па·с, проследить влияние присадок на реологические характеристики 3%-ного раствора НП не представлялось возможным.

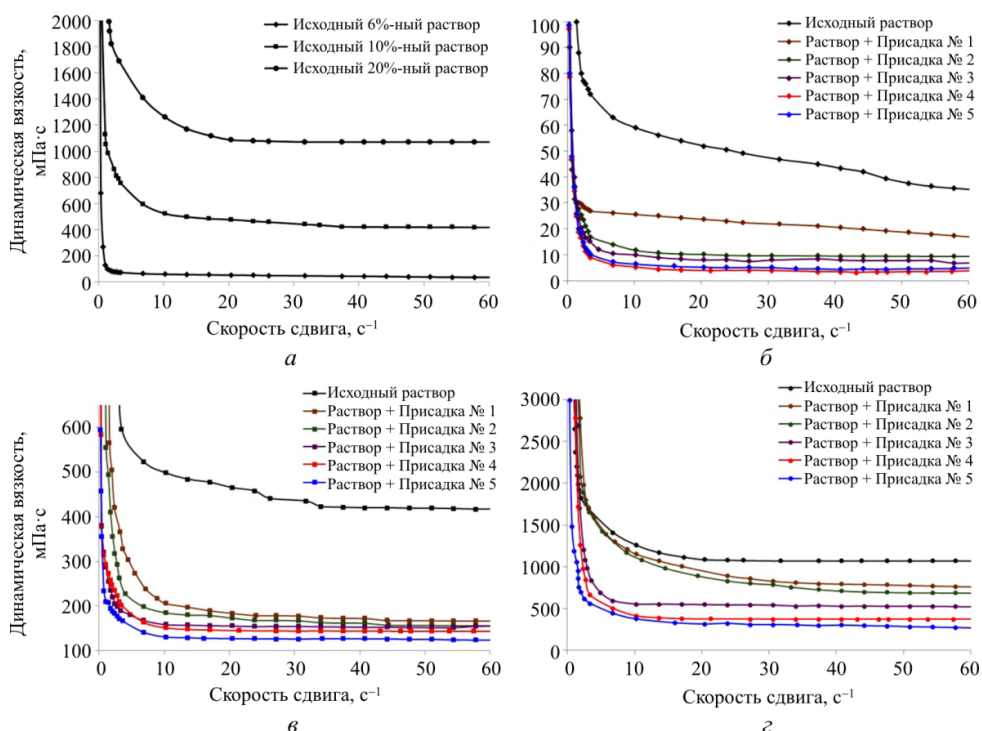


Рис. 1. Влияние присадок в концентрации 0,05 мас. % на вязкость модельных растворов нефтяного парафина в керосине при 25 °С: а – исходные растворы НП в керосине; б – 6%-ный раствор НП в керосине; в – 10%-ный раствор НП в керосине; з – 20%-ный раствор НП в керосине

Анализ реологических кривых показывает, что вязкость растворов НП, измеренная при 25 °С, увеличивается с ростом содержания НП в составе модельной нефтяной системы. Следовательно,

20%-ный раствор НП характеризуется максимальными размерами сложных структурных единиц НДС среди всех исследуемых систем (см. рис. 1, а). Установлено значительное влияние присадок на вязкость исследуемых моделей парафинистой (6%-ный раствор НП) и высокопарафинистой (10%-ный раствор НП) НДС (см. рис. 1, б, в).

Вязкость раствора модели парафинистой НДС в присутствии присадки № 1 при малых скоростях сдвига $0,3\text{--}1\text{ с}^{-1}$ снижается в 3 раза, а при скорости сдвига 60 с^{-1} – в 2 раза по сравнению с исходным раствором (см. рис. 1, б). Следует отметить, что максимальное влияние на вязкость 6%-ного раствора НП в керосине оказывает присадка № 4, содержащая 50 % полимера, при добавлении этой присадки в систему вязкость раствора снижается 5–9 раз в зависимости от скорости сдвига. Вязкость 10%-ного раствора НП в присутствии присадки № 1 при малых скоростях сдвига 1 с^{-1} снижается в 2 раза, а при скорости сдвига 60 с^{-1} – в 2,6 раза по сравнению с исходным раствором (см. рис. 1, в). С увеличением содержания полимера в составе присадок вязкость модели высокопарафинистой НДС изменяется незначительно. Максимальное влияние на вязкость 10%-ного раствора НП в керосине оказывает присадка № 5, вязкость раствора снижается в 3 раза. Эффективность действия присадок уменьшается при переходе от раствора с 10%-ным содержанием НП к раствору с 20%-ным содержанием НП. Так, вязкость 20%-ного раствора НП при использовании присадок № 1–5 снижается только в 1,5–2,5 раза при всех скоростях сдвига по сравнению с вязкостью исходного 20%-ного раствора НП (см. рис. 1, г).

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, для исследуемых моделей НДС сняты кривые течения прямого и обратного хода при температуре, близкой к температуре застывания исходных растворов (рис. 2).

Установлено, что с ростом содержания НП в керосине увеличивается площадь петли гистерезиса, что говорит об увеличении степени структурированности нефтяной системы (см. рис. 2, а). Использование присадок № 1–5 для 6 и 10%-ного растворов НП в керосине приводит к уменьшению площади петли гистерезиса, что свидетельствует о снижении степени структурированности системы (рис. 2, б, в). Увеличение содержания НП в растворе до 20 мас. % приводит к снижению эффективности действия исследуемых присадок. Так, площадь петли гистерезиса 20 % раствора НП в керосине значительно снижается только в присутствии присадки № 5, содержащей максимальное количество полимера (см. рис. 2, г).

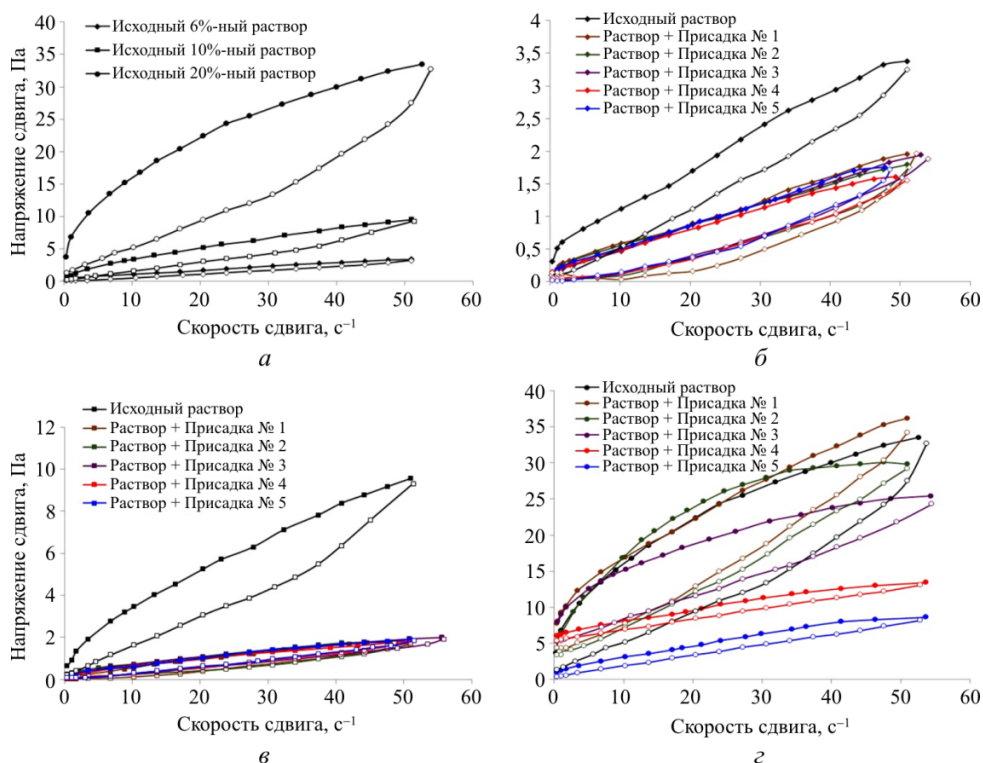


Рис. 2. Изотермические кривые течения прямого и обратного хода модельных растворов нефтяного парафина в керосине с присадками: *а* – исходные растворы НП в керосине; *б* – 6%-ный раствор НП в керосине при 10 °С; *в* – 10%-ный раствор НП в керосине при 20 °С; *г* – 20%-ный раствор НП в керосине при 25 °С

По площадям петель гистерезиса рассчитаны величины внутренней энергии разрушения надмолекулярной структуры дисперсной системы (табл. 4). Анализ данных показал, что использование присадок приводит к снижению значений внутренней энергии разрушения надмолекулярных структур всех исследуемых модельных нефтяных систем. Для 6%-ного раствора НП максимальный эффект проявляется при введении присадки № 4, содержащей 50 % полимера, внутренняя энергия разрушения надмолекулярной структуры системы снижается в 5,5 раза.

Следует отметить, что с увеличением содержания НП в системе максимальный эффект достигается при введении присадки № 5, содержащей 60 % полимера, внутренняя энергия разрушения надмолекулярной структуры системы снижается для 10%-ного раствора НП в керосине приблизительно в 8 раз, а для 20%-ного раствора НП в керосине – в 6 раз.

Таблица 4

Влияние присадок на внутреннюю энергию разрушения надмолекулярной структуры модельных растворов нефтяного парафина в керосине

Образец	W , кДж/м ³		
	6%-ного раствора	10%-ного раствора	20%-ного раствора
Исходный раствор	3,3	13,3	78,5
Раствор + Присадка № 1	3,1	3,4	57,8
Раствор + Присадка № 2	2,5	3,4	42,8
Раствор + Присадка № 3	2,3	2,0	38,6
Раствор + Присадка № 4	0,6	2,1	24,3
Раствор + Присадка № 5	2,1	1,7	12,8

Для регулирования транспортных характеристик нефтяных систем необходимо исследование не только реологических свойств, но и коллоидной стабильности НДС [13]. Поэтому было изучено влияние присадок на количество парафиновых отложений (ПО) исследуемых модельных нефтяных систем (табл. 5). Установлено, что с увеличением содержания НП растет количество ПО, что подтверждается и литературными данными, поскольку известно, что парафинистые и высокопарафинистые нефти наиболее склонны к образованию асфальтосмолопарафиновых отложений по сравнению с малопарафинистыми нефтями [14, 15].

Таблица 5

Влияние присадок на количество парафиновых отложений модельных растворов нефтяного парафина в керосине

Образец	Количество парафиновых отложений, г/100 г			
	3%-ного раствора	6%-ного раствора	10%-ного раствора	20%-ного раствора
Осадок исходного раствора	11,5	21,6	30,9	54,2
Осадок раствора + Присадка № 1	3,4	2,5	10,4	50,4
Осадок раствора + Присадка № 2	1,9	2,0	7,7	49,7
Осадок раствора + Присадка № 3	1,7	2,0	6,1	48,2
Осадок раствора + Присадка № 4	1,5	1,8	5,2	43,6
Осадок раствора + Присадка № 5	1,5	1,8	5,1	40,1

Максимальную способность предотвращать процесс образования ПО 3%-ного раствора НП показывают присадки № 4, 5, количество осадка снижается на 87 %. С понижением концентрации полимера в составе присадок до 40–30 мас. % (присадки № 2 и 3) наблюдается

незначительное снижение эффективности их действия. Использование присадки № 1 снижает количество ПО 6%-ного раствора НП, более чем на 88 %. Отмечено, что с увеличением концентрации полимера в составе присадок от 20 до 60 мас. % эффективность их действия возрастает всего на 3 %. Применение присадки № 1 снижает количество ПО 10%-ного раствора НП более чем на 66 %. С увеличением концентрации полимера от 20 до 60 мас. % в составе присадок эффективность их действия возрастает на 17 %. Следует отметить, что максимальное снижение количества ПО для 6 и 10%-ных растворов НП достигается при использовании присадок № 4 и 5. Увеличение концентрации НП в растворе до 20 мас. % привело к значительному снижению эффективности действия присадок, количество ПО уменьшается на 7–26 %.

Использование присадок влияет не только на количество ПО, но и на состав *n*-алканов образующихся осадков. На примере 10%-ного раствора НП рассмотрено влияние присадок на состав *n*-алканов образующихся ПО. Молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов керосина, НП, 10%-ного раствора НП и его осадков представлено на рис. 3. Состав *n*-алканов НП представлен твердыми ПУ с числом атомов углерода от 21 до 38 с максимумом, приходящимся на C_{26} – C_{28} . В керосине содержатся только жидкие ПУ C_{10} – C_{15} с максимумом C_{12} .

Согласно полученным данным состав *n*-алканов исходного 10%-ного раствора НП и исследуемых осадков состоит из ПУ, входящих в состав растворителя (керосина) и растворенного вещества (НП). Характер ММР *n*-алканов для 10%-ного раствора НП и исследуемых осадков бимодальный с максимумами, приходящимися на C_{12} и C_{26} – C_{28} . По соотношению низкомолекулярных ($\sum C_{10}$ – C_{15}) и высокомолекулярных ($\sum C_{21}$ – C_{38}) *n*-алканов исследуемые образцы значительно различаются (табл. 6).

Установлено, что в составе ПУ 10%-ного раствора НП преобладают низкомолекулярные *n*-алканы C_{10} – C_{15} . В составе ПУ осадка, выделенного из 10%-ного раствора НП, увеличивается доля твердых *n*-алканов C_{21} – C_{38} , по сравнению с исходным раствором. Использование присадки приводит к значительному увеличению доли твердых ПУ и снижению содержания низкомолекулярных углеводородов в среднем в 1,5 раза по сравнению с осадком исходного раствора.

Полученные результаты по ингибированию процесса образования ПО высокопарафинистой модели в присутствии эффективной присадки № 5 подтверждены методом оптической микроскопии в проходящем свете (рис. 4).

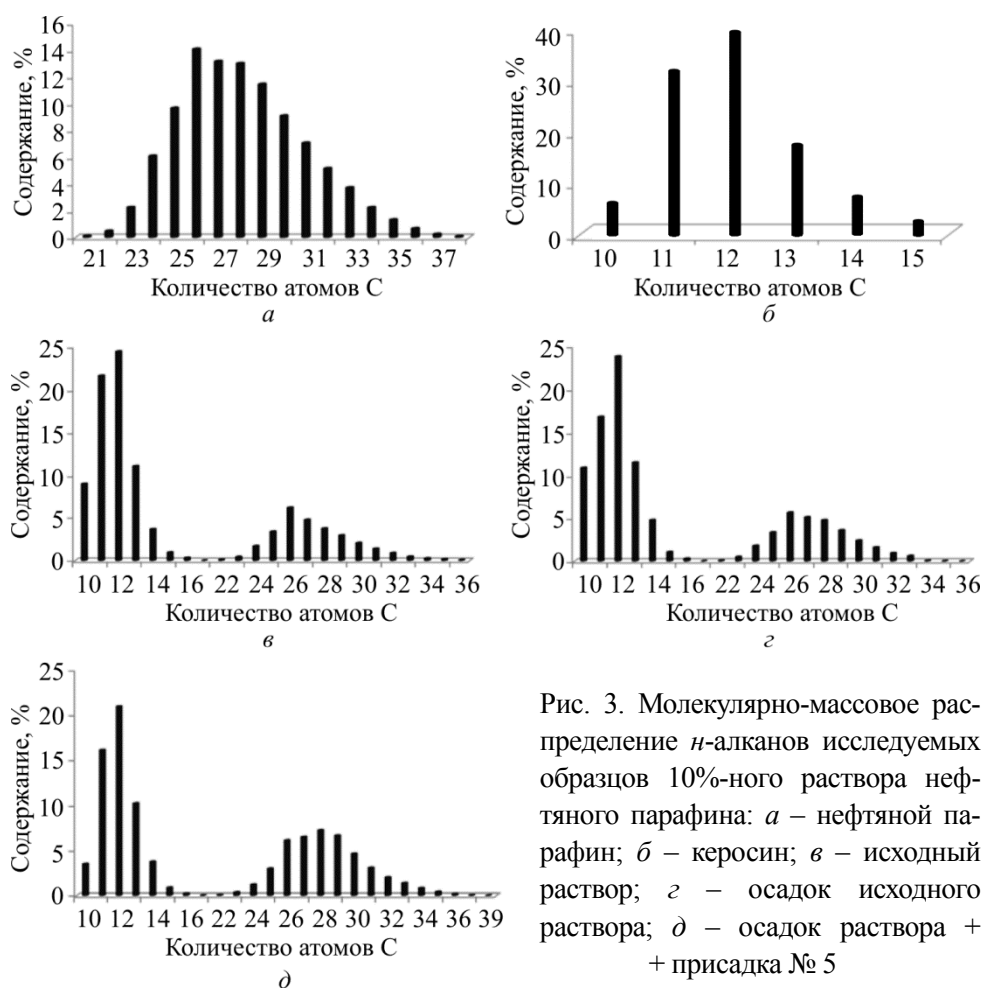


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов исследуемых образцов 10%-ного раствора нефтяного парафина: а – нефтяной парафин; б – керосин; в – исходный раствор; г – осадок исходного раствора; д – осадок раствора + присадка № 5

Таблица 6

Состав *n*-алканов, исследуемых образцов 10%-ного раствора нефтяного парафина

Образец	Содержание, мас. %		
	$\sum C_{10}-C_{15}$	$\sum C_{21}-C_{38}$	$\sum C_{10}-C_{15} / \sum C_{21}-C_{38}$
Нефтяной парафин	0	100	*
Керосин	100	0	*
Исходный раствор	71,2	28,8	2,5
Осадок исходного раствора	69,3	30,7	2,3
Осадок раствора + присадка № 5	52,8	48,2	1,3

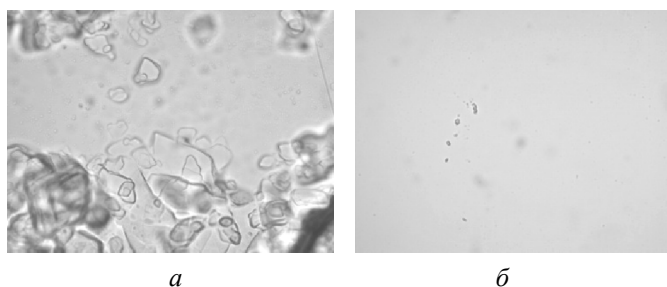


Рис. 4. Микрофотографии исследуемых осадков 10%-ного раствора нефтяного парафина: *а* – осадок исходного раствора; *б* – осадок раствора + присадка № 5

Образец осадка исходного модельного 10%-ного раствора кристаллизуется в двух модификациях: пластинчатые и сферолитные парафиновые образования. Введение присадки № 5 заметно снижает размеры кристаллических образований. Обращает на себя внимание полное отсутствие сплошной кристаллической сетки, что обуславливает снижение структурно-механических характеристик раствора НП.

На основании анализа полученных данных можно предположить, что алкильные заместители полимера присадки взаимодействуют с жидкими ПУ модельной нефтяной системы, в результате чего полярные группы полимера препятствуют росту кристаллических образований и в системе образуются менее прочные кристаллы ПУ меньшего размера, чем в исходном растворе. Следствием этого является снижение температуры застывания, вязкости, энергии разрушения надмолекулярных структур и количества образующегося осадка. Такой принцип действия присадок подтверждается и данными хромато-масс-спектрометрии – так в осадках, отобранных из НДС в присутствии присадок, снижается содержание жидких углеводородов $\sum C_{10}-C_{15}$ и увеличивается доля твердых *n*-алканов $\sum C_{21}-C_{38}$ по сравнению с осадком исходного раствора.

Таким образом, показано, что использование присадок позволяет улучшить структурно-механические характеристики и снизить количество АСПО малопарафинистых, парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем, в которых содержание ПУ не превышает 10 мас. %. Применение присадок для НДС, содержащих более 10 мас. % ПУ, не эффективно. Регулировать структурно-механические характеристики и количество АСПО таких систем необходимо либо с помощью других физико-химических способов, либо за счет комплексного воздействия на систему как физических, так и химических методов.

Список литературы

1. Башкирцева Н.Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 19. – С. 296–299.
2. Камелеева Г.Х., Вачагина Е.К. Экспериментальное исследование реологических свойств высокопарафинистой нефти // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 19. – С. 138–140.
3. Есполов И.Т., Аяпбергенов Е.О., Серкебаева Б.С. Особенности реологических свойств высоковязкой нефти при транспортировке по трубопроводу // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 3. – С. 35–39.
4. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты) / Г.И. Волкова, Ю.В. Лоскутова, И.В. Прозорова, Е.М. Березина. – Томск: Издательский дом ТГУ, 2015. – 136 с.
5. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И. Влияние ультразвука на структурно-механические свойства нефтей и процесс осадкообразования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327, № 10. – С. 50–58.
6. Экстракционная деасфальтизация как метод улучшения свойств высоковязких нефтей / Р.А. Абдрахманов, А.Ю. Копылов, И.И. Салахов, И.Р. Сафина, Л.Ю. Мосунова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 10. – С. 190–194.
7. Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point depressants for waxy crude oil / E.A. Soliman, M.R. Elkatory, A.I. Hashem, H.S. Ibrahim // Fuel. – 2018. – № 211. – P. 535–547.
8. Synthesis, structure-activity relationship and evaluation of new nonpolymeric chemical additives based on naphthoquinone derivatives as wax precipitation inhibitors and pour point depressants to petroleum / B.C. Lemos, V. Gilles, G.R. Goncalves, E.V. R. de Castro, M. Delarmelina, J.W. de M. Carneiro, S.J. Greco // Fuel. – 2018. – № 220. – P. 200–209.
9. Patel M.R., Chitte P.S., Bharambe D.P. Oleic acid based polymeric flow improvers for Langhnaj (North Gujarat, India) crude oil // Egyptian Journal of Petroleum. – 2017. – № 26. – P. 895–903.
10. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil / R.A. Soldi, A.R. Oliveira, R.V. Barbosa, M.A. Cesar-Oliveira // European polymer journal. – 2007. – № 43. – P. 3671–3678.
11. Admiral A., Abdullah M.K., Ariffin A. Evaluation of Emulsified Acrylate Polymer and Its Pour Point Depressant Performance // Procedia Chemistry. – 2016. – № 19. – P. 319–326.
12. Effect of ammonium-containing polyalkyl acrylate on the rheological properties of crude oils with different ratio of resins and waxes / I.V. Litvinets, I.V. Prozorova, N.V. Yudina, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2016. – Vol. 146. – P. 96–102.

13. Новый подход к выявлению флюидодинамической связи в нефтеносном пласте (на примере Аканского месторождения) / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, А.З. Тухватуллина, Е.С. Охоникова, Г.В. Романов, М.П. Круглов // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 458, № 3. – С. 336–339.

14. Struchkov I.A., Rogachev M.K. The challenges of waxy oil production in a Russian oil field and laboratory investigations // Journal of petroleum science and engineering. – 2018. – № 163. – P. 91–99.

15. Белкина С.А., Нагаева С.Н. Причины образования асфальтосмолопарафиновых отложений в НКТ // Вестник Югорского государственного университета. – 2016. – Т. 3, № 42. – С. 7–11.

References

1. Bashkirtseva N.Iu. Vysokoviazkie nefiti i prirodnye nefiti [High-viscosity oil and natural oil]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 19, pp. 296–299.

2. Kameleeva G.Kh., Vachagina E.K. Eksperimental'noe issledovanie reologicheskikh svoystv vysokoparafinistoi nefiti [Experimental study of the rheological properties of high-paraffin oil]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 19, pp. 138–140.

3. Espolov I.T., Ayapbergenov E.O., Serkebaeva B.S. Osobennosti reologicheskikh svoystv vysokoviazkoi nefiti pri transportirovke po truboprovodu [Features of the rheological properties of high-viscosity oil during transportation through a pipeline]. *Transport i khranenie nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ia*, 2016, no. 3, pp. 35–39.

4. Volkova G.I., Loskutova Yu.V., Prozorova I.V., Berezina E.M. Podgotovka i transport problemnykh neftei (nauchno-prakticheskie aspekty) [Preparation and transportation of problem oils (scientific and practical aspects)]. Tomsk, Izdatel'skii Dom TGU, 2015, 136 p.

5. Anufriev R.V., Volkova G.I. Vliianie ul'trazvuka na strukturno-mekhanicheskie svoystva neftei i protsess osadkoobrazovaniia [The influence of ultrasound on the structural and mechanical properties of oils and the process of sedimentation]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 2016, vol. 327, no. 10, pp. 50–58.

6. Abdrakhmanov R.A., Kopylov A.Iu., Salakhov I.I., Safina I.R., Mosunova L.Iu. Ekstraktsionnaia deasfal'tizatsiia kak metod uluchsheniia svoystv vysokoviazkikh neftei [Extraction deasphalting as a method of improving the properties of high-viscosity oils]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, № 10, pp. 190–194.

7. Soliman E.A., Elkatory M.R., Hashem A.I., Ibrahim H.S. Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point depressants for waxy crude oil. *Fuel*, 2018, no. 211, pp. 535–547.

8. Lemos B. C., Gilles V., Goncalves G. R., R. de Castro E. V., Delarmelina M., Carneiro J. W. de M., Greco S. J. Synthesis, structure-activity relationship and evaluation of new nonpolymeric chemical additives based on naphthoquinone derivatives as wax precipitation inhibitors and pour point depressants to petroleum. *Fuel*, 2018, no. 220, pp. 200–209.

9. Patel M.R., Chitte P.S., Bharambe D.P. Oleic acid based polymeric flow improvers for Langhnaj (North Gujarat, India) crude oil. *Egypt. J. Pet.*, 2017, no. 26, pp. 895–903.

10. Soldi R.A., Oliveira A.R., Barbosa R.V., Cesar-Oliveira M.A. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *Eur. Polym. J.*, 2007, no. 43, pp. 3671–3678.

11. Admiral A., Abdullah M.K., Ariffin A. Evaluation of Emulsified Acrylate Polymer and Its Pour Point Depressant Performance. *Procedia Chemistry*, 2016, № 19, pp. 319-326.
12. Litvinets I.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Kazantsev O.A., Sivokhin, A.P. Effect of ammonium-containing polyalkyl acrylate on the rheological properties of crude oils with different ratio of resins and waxes. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2016, vol. 146, pp. 96-102.
13. Ganeeva Iu.M., Iusupova T.N., Tukhvatullina A.Z., Okhonikova E.S., Romanov G.V., Kruglov M.P. Novyi podkhod k vyivleniiu fluidodinamicheskoi svyazi v neftenosnom plaste (na primere Akanskogo mestorozhdeniia) [A New Approach to the Detection of Fluidodynamic Communication in the Oil Reservoir (on the Example of the Akanskoye Field)]. *Doklady akademii nauk*, 2014, vol. 458, no. 3, pp. 336-339.
14. Struchkov I.A., Rogachev M.K. The challenges of waxy oil production in a Russian oil field and laboratory investigations. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2018, no. 163, pp. 91-99.
15. Belkina S.A., Nagaeva S.N. Prichiny obrazovaniia asfal'tosmoloparafinykh otlozhenii v NKT [The causes of the formation of asphalt-tar-paraffin deposits in the tubing]. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, vol. 3, no. 42, pp. 7-11.

Получено 01.08.2018

Об авторах

Литвинец Ирина Валерьевна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: iralitinets@yandex.ru).

Небогина Надежда Александровна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: nebogina@pc.tsc.ru).

Прозорова Ирина Витальевна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: piv@pc.tsc.ru).

About the authors

Irina V. Litvinets (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Junior scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: iralitinets@yandex.ru).

Nadezhda A. Nebogina (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: nebogina@pc.tsc.ru).

Irina V. Prozorova (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Snr. Scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: piv@pc.tsc.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.05

УДК 541.18.041

И.С. Ваганов, Л.Г. Тархов, С.Н. ПепеляевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**УПРАВЛЯЕМАЯ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИЯ
В ПОТОКЕ ЭМУЛЬСИИ**

Одной из важнейших задач вновь создаваемых и модернизируемых старых химических и нефтехимических технологий является снижение их энергопотребления. В связи с этим в настоящее время проводится активный поиск новых физических способов обработки углеводородов, способных если не заменить, то значительно упростить технологические схемы этих процессов. Следует отметить, что все эти методы, если они дают воспроизводимый результат, представляют значительный интерес, поскольку в их основе могут лежать определенные, ранее неизвестные или не учтенные физические воздействия на молекулы углеводородов.

Одним из таких методов физического воздействия на углеводороды является пропускание водных эмульсий этих соединений через тонкие капилляры из различных материалов. Поскольку адсорбированный слой дисперсной фазы находится в явно измененном состоянии, при медленном пропускании эмульсии через капилляр можно ожидать не только физических, но, возможно, и химических изменений в составе смеси. Состояние адсорбированного слоя при этом необходимо поддерживать в «рабочем состоянии» – управлять этим состоянием уже на стадии переконденсации капель эмульсии.

В работе представлены результаты управления процессом переконденсации капель воды на поверхности стеклянного капилляра при движении по нему эмульсии вода–нитробензол. Управляемая переконденсация позволила показать, что средний радиус капель, участвующих в процессе, при небольших расходах может увеличиваться, при больших – уменьшаться и при расходе 0,28–0,30 мл/мин оставаться на одном уровне продолжительное время.

Ключевые слова: капилляр, адсорбированный слой, дисперсная фаза, переконденсация, теория Лифшица–Слезова, средний радиус частиц, куб среднего радиуса.

I.S. Vaganov, L.G. Tarchov, S.N. PepelyaevPerm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation**THE CONTROLLED RECONDENSATION
IN EMULSION FLOW**

One of the most important tasks of newly created and modernized old chemical and petrochemical technologies is the reduction of their energy consumption. In this regards, an active search for new physical methods for the hydrocarbon processing, which are ca-

pable, if not replace, then greatly simplify the technological schemes of these processes is currently being carried out. It should be noted that all these methods, if they give a reproducible result, are of high interest, because they can be based on certain, previously unknown or not considered, physical impact on hydrocarbon molecules.

A passing of water-in-hydrocarbon emulsions through thin capillaries from various materials is one of such methods of physical impact on hydrocarbons. Since the adsorbed layer of the dispersed phase is in an obviously changed state, not only physical but possibly chemical changes in the mixture composition can be expected when the emulsion is slowly passed through the capillary. The "working state" of the adsorbed layer should be maintained already at the stage of recondensation of the emulsion droplets.

The paper presents the results of controlling the process of the water droplets recondensation on the glass capillary surface at the passing of water-nitrobenzene emulsion. The use of the controlled recondensation allowed to show that the average radius of the droplets participating in this process, can increase at a low flow rate, decrease at high ones, and remain unchanged for a long time at the flow rate of 0.28-0.30 ml/min.

Keywords: capillary, adsorbed layer, dispersed phase, recondensation, Lifshitz-Slezov theory, mean particle radius, cube of mean radius.

Согласно современному подходу к кинетике фазового разделения в бинарных смесях существуют две стадии роста новой фазы [1, 2]. На первой стадии, диффузионной (I), капельки новой фазы образуются и растут по механизму Лифшица–Слезова [3], вследствие диффузии и коалесценции. Зависимость радиуса a от времени t определяется законом $a(t) \approx t^{1/3}$. По мере роста радиуса капельки коагулируют за счет действия поверхностных и гравитационных сил. Происходит переход к линейному закону $a(t) \approx t$ (стадия II) [4].

В настоящей работе нас будет интересовать в основном только первая диффузионная стадия. Известно, что согласно теории Лифшица–Слезова [3, 5] увеличение химического потенциала раствора и рост капиллярного давления в частицах эмульсии при уменьшении их радиуса – причина самопроизвольного переноса вещества от малых частиц к более крупным. При этом в каждый определенный момент времени в полидисперсной системе, в которой протекает переконденсация, существуют частицы с радиусом a_K , что все частицы с радиусом $a < a_K$ уменьшаются, а все частицы с радиусом $a > a_K$ растут. Этим критическим значением радиуса является значение среднего радиуса в данный момент времени. В процессе переконденсации средний радиус частиц растет со временем с определенной скоростью, зависящей от температуры и состава смеси.

Несмотря на достаточную продолжительность стадии переконденсации, время жизни частицы данного радиуса всегда конечно и тем меньше, чем меньше ее размер. Напротив, значения величин концен-

трации вещества дисперсной фазы над частицей обратно пропорциональны ее размеру и при размерах частиц порядка 10^{-8} – 10^{-6} м могут достигать значительных величин.

Равновесная концентрация раствора у поверхности частицы с радиусом a , может быть рассчитана по термодинамической формуле [5]

$$c_{0a} = c_{0\infty} \left(1 + \frac{2\alpha\vartheta}{Ta} \right),$$

где $c_{0\infty}$ – концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества; α – коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе; ϑ – молекулярный объем растворяемого вещества; a – радиус капли.

Так, для эмульсии вода–нитробензол концентрация раствора, рассчитанная по приведенной формуле, будет изменяться следующим образом:

радиус капли a , м	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
концентрация, г/100г	0,24*	0,34	10,22	998,41	99817,30

Видно, что при уменьшении радиуса капель концентрация раствора над ними увеличивается, но граница повышенной концентрации в общем случае не определена – процесс протекает с одновременным растворением и конденсацией вещества [5], поэтому представленная зависимость может отражать и возможные направления диффузии от большей концентрации к меньшей.

Однако повышение концентрации, а также и давления над частицами дисперсной фазы малых радиусов может способствовать протеканию некоторых явлений, связанных с изменением кинетических и даже термодинамических закономерностей в изучаемой системе. В частности из химической термодинамики известно [8], что константа равновесия K_c зависит не только от температуры, но и от давления. Зависимость эту можно показать следующим образом:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dp} \right)_T = \frac{-\Delta V}{RT},$$

где ΔV – изменение объема в результате реакции.

* Растворимость воды в нитробензоле при температуре 20 °С [6, 7].

Выше уже указывалось, что и радиус конкретной частицы, и средний радиус всех частиц принимают определенное значение только в данный «момент» времени. Поэтому, чтобы какие-либо эффекты в изучаемой системе были сколько-нибудь заметны, частицы должны сохранять свои малые размеры достаточно продолжительное время, в пределе – бесконечно долго.

В связи с этим основной задачей при выполнении настоящей работы было определение условий, при которых средний радиус частиц достаточно продолжительное время сохраняется постоянным. При первом, может быть, поверхностном взгляде поставленная задача могла бы быть решена путем стабилизации эмульсии каким-либо эмульгатором [9–12]. Но нам как раз необходимо, чтобы эмульсия, с одной стороны, разрушалась (переконденсация идет полным ходом), а с другой стороны, средний размер капель оставался бы на одном уровне. Это противоречие легко решается при прохождении эмульсии в капилляре.

Объектом исследования была эмульсия вода–нитробензол, которая подвергалась разрушению в стеклянном капилляре. За процессом изменения размеров капель на поверхности стекла следили с помощью микроскопа «Биолам Р-15».

Установка представляла собой схему, составленную из последовательно соединенных элементов: исходной емкости для эмульсии, стеклянного капилляра, прозрачной ячейки, закрепленной на предметном столике микроскопа, регулятора расхода эмульсии и приемной емкости для сбора прошедшей через установку эмульсии.

Способы приготовления эмульсии могут быть различными. Так, в работах [13, 14] эмульсии готовились температурным расслаиванием растворов органических веществ и воды непосредственно в термостатируемой ячейке методом предварительного нагрева и гомогенизации смеси с последующим охлаждением до температуры эксперимента и выпадением капель на изучаемой стеклянной поверхности. В работе [15] эмульсия вода–нитробензол готовилась за счет охлаждения насыщенного раствора воды в органическом компоненте до температуры эксперимента и затем вводилась в установку. Результаты же собственно изотермической перегонки в обоих случаях были практически аналогичны (см. рис. 3, точки 1 и 2). Мы пользовались вторым способом, как более удобным в наших условиях.

В настоящей работе вызывало интерес поведение капель на стеклянной поверхности, когда над ними проходит поток эмульсии с заданным расходом. В частности, нами было выдвинуто предположение,

что при некотором расходе возможна ситуация, когда средний радиус капель стабилизируется на некотором определенном уровне или даже возможно его уменьшение.

В ходе экспериментов было изучено поведение капель, находящихся на поверхности стекла при расходе эмульсии через капилляр от 0 до 0,35 мл/мин. Результаты экспериментов по визуальному наблюдению изменения размеров капель при расходе 0,35 мл/мин представлены на рис. 1.

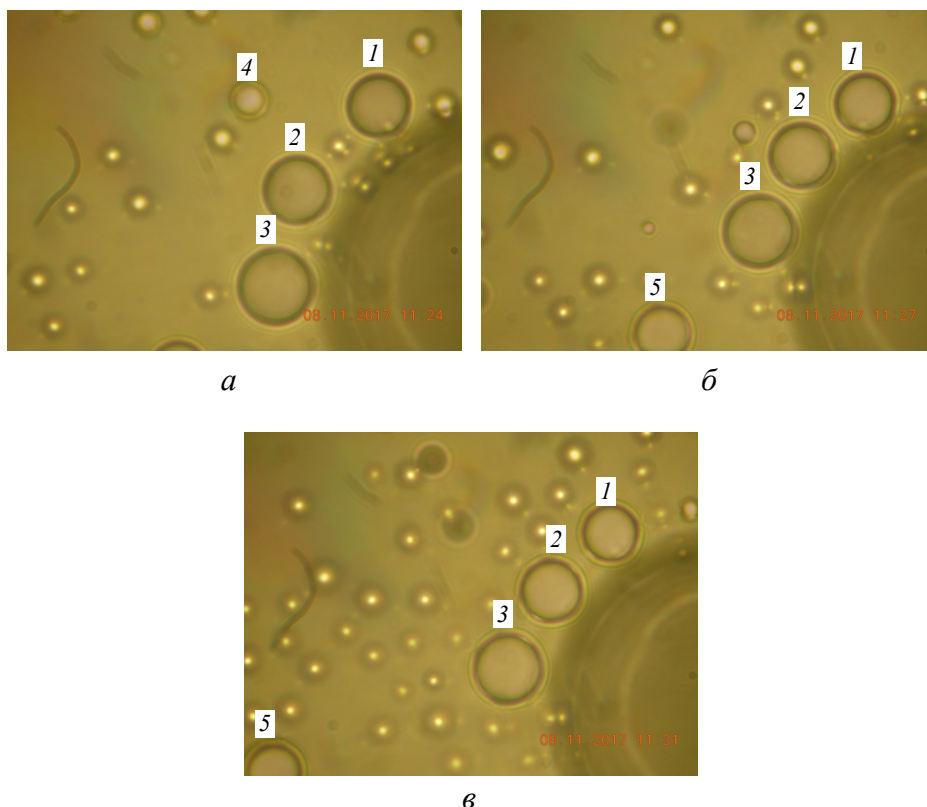


Рис. 1. Динамика изменения размера капель воды 1, 2, 3, 4 и 5 в нитробензоле при расходе эмульсии вода–нитробензол 0,35 мл/мин: а – время 30 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,86; 2 – 4,24; 3 – 4,67; 4 – 1,94; 5 – еще нет; б – время 210 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,83; 2 – 4,13; 3 – 4,52; 4 – уже нет (растворилась); 5 – 3,68; в – время 420 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,63; 2 – 3,98; 3 – 4,48; 4 – уже нет (растворилась); 5 – 3,65

Фотографирование состояния капель на поверхности стекла осуществлялось автоматически через каждые 30 с. На рис. 1 представлены лишь некоторые моменты, притом был выбран участок поверхности с

минимальным количеством капель только для удобства представления. Видно, что через 30 с после начала эксперимента (см. рис. 1, *а*) в видимой области было зафиксировано четыре капли (остальные двигаются вдоль поверхности, увлекаемые потоком эмульсии). Еще через 180 с (см. рис. 1, *б*) самая малая капля 4 растворилась, но зацепилась за поверхность капля 5. Видно, что на всем промежутке времени 420 с радиус всех капель постепенно уменьшается.

Зависимость среднего радиуса капель от времени при различных расходах эмульсии представлена на рис. 2. Видно, что со временем средний радиус капель постепенно изменяется. При этом характер изменения зависит от расхода эмульсии через капилляр. Так, при расходах 0,176 и 0,22 мл/мин, несмотря на значительные колебания значений среднего радиуса, связанные, по-видимому, с колебаниями расхода и с тем, что эмульсия в объеме капилляра и особенно ячейки может содержать в общем случае различные размеры капель, выполняется общая тенденция к постепенному увеличению среднего радиуса.

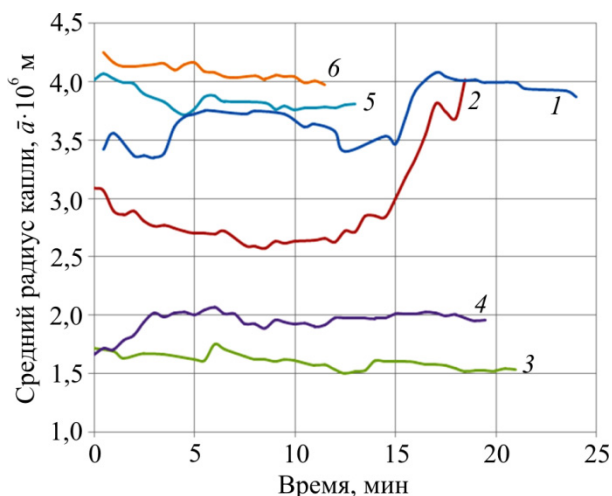


Рис. 2. Изменение среднего радиуса капель от времени при расходах эмульсии (мл/мин): 1 – 0,176; 2 – 0,22; 3 – 0,285; 4 – 0,30; 5 – 0,34; 6 – 0,35

При расходах 0,285 и 0,3 мл/мин наблюдается соответственно незначительное уменьшение и незначительное увеличение среднего радиуса капель на большем промежутке времени наблюдения процесса переконденсации. При расходах 0,34 и 0,35 мл/мин можно наблюдать уже только уменьшение среднего радиуса капель.

Кроме этого, если при расходах 0,285–0,35 мл/мин протекает активно только процесс переконденсации, то при расходах 0,176–0,22 мл/мин на последний в значительной степени накладывается процесс коалесценции на поверхности.

Скорость роста куба среднего радиуса при переконденсации эмульсии в зависимости от ее расхода представлена на рис. 3. Видно, что при отсутствии расхода скорость принимает значения $9,4 \cdot 10^{-22}$ и $1,08 \cdot 10^{-22}$ м³/с. Затем увеличивается до значений $2,12 \cdot 10^{-20}$ и $3,49 \cdot 10^{-20}$ м³/с при расходах 0,176 и 0,22 мл/мин и начинает уменьшаться.

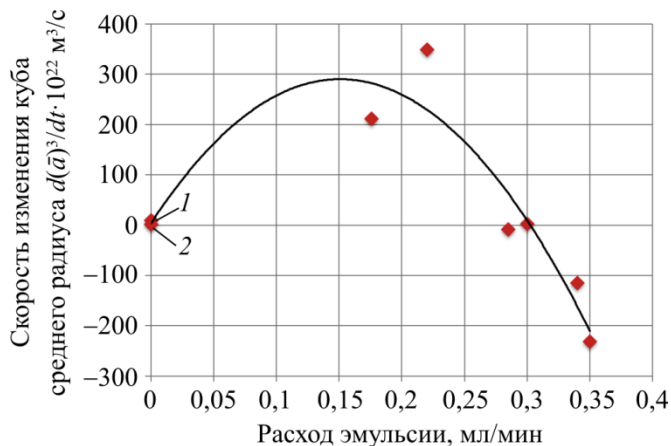


Рис. 3. Скорость роста куба среднего радиуса при переконденсации эмульсии в зависимости от ее расхода. Точки на графике: 1 – по результатам А.С. Кабальнова с соавт. [14]; 2 – по результатам С.Н. Пепеляева с соавт. [15]

При расходе эмульсии 0,285–0,3 мл/мин скорость роста куба среднего радиуса снова принимает минимальные значения $-8,15 \cdot 10^{-22}$ и $2,32 \cdot 10^{-22}$ м³/с – этот режим в рамках исследуемых расходов можно считать близким к стационарному.

При дальнейшем увеличении расхода эмульсии до 0,34–0,35 мл/мин происходит быстрое уменьшение среднего радиуса частиц, и скорость «роста» среднего радиуса принимает отрицательные значения соответственно $-1,15 \cdot 10^{-20}$ и $-2,32 \cdot 10^{-20}$ м³/с.

Таким образом, стадия управляемой переконденсации дисперсной фазы, рассматриваемая в работе как основная движущая сила, способствующая локальному увеличению концентрации (или давления)

над каплями, лежащими на поверхности капилляров, до значительных величин и главное – на продолжительном отрезке времени возможна. Средний радиус капель, участвующих в процессе переконденсации, может увеличиваться, уменьшаться и, наконец, оставаться на одном уровне сколь угодно долго. Поддерживая расход в диапазоне значений 0,28–0,30 мл/мин, возможно длительное сохранение на поверхности капилляра капель неизменного размера.

Список литературы

1. Кинетика фазового разделения в бинарных смесях. Эксперимент / О.М. Лаптева, Г.И. Пожарская, Ю.Д. Колпаков, С.П. Самохин, В.П. Скрипов // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 5. – С. 679–683.
2. Кинетика фазового разделения в бинарных смесях. Обсуждение результатов / О.М. Лаптева, Г.И. Пожарская, Ю.Д. Колпаков, С.П. Самохин, В.П. Скрипов // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 6. – С. 805–808.
3. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – Т. 35, № 2(8). – С. 479–492.
4. Слезов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – С. 67–104.
5. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. – 509 с.
6. Пепеляев С.Н., Шильников В.А., Углев Н.П. Определение бинодали системы нитробензол – вода в интервале температур 10–100° // Журнал прикладной химии. – 1990. – № 8. – С. 1854–1856.
7. Анализ металлов: справ. / под ред. А.И. Лазарева, И.П. Харламова. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
10. Перцов А.В., Кабальнов А.С., Щукин Е.Д. Переконденсация частиц двухкомпонентной дисперсной фазы в случае большой разницы растворимостей компонентов в дисперсионной среде // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 6. – С. 1172–1176.
11. Кумачева Е.Э., Амелина Е.А., Попов В.И. Влияние флокуляции на укрупнение частиц водных эмульсий перфтордекалина // Коллоидный журнал. – 1989. – № 6. – С. 1212–1213.
12. Кумачева Е.Э., Амелина Е.А., Парфенова А.М. Влияние ПАВ на процесс массопереноса в эмульсиях перфторорганических соединений // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 2. – С. 368–369.

13. Влияние природы и состава дисперсной фазы на устойчивость прямых эмульсий к переконденсации / А.С. Кабальнов, А.В. Перцов, Ю.Д. Апросин, Е.Д. Щукин // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47, № 6. – С. 1048–1053.

14. Кабальнов А.С., Перцов А.В., Щукин Е.Д. Приложение теории Лифшица–Слезова к переконденсации прямых эмульсий // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 6. – С. 1108–1111.

15. Пепеляев С.Н., Углев Н.П., Кудинов В.Г. Оценка роли диффузионной составляющей в процессе разрушения эмульсий // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1168–1169.

References

1. Lapteva O.M., Pozharskaia G.I., Kolpakov Iu.D., Samokhin S.P., Skripov V.P. Kinetika fazovogo razdeleniia v binarnykh smesiakh. Eksperiment [Kinetics of phase-separation in binary-mixtures – experiment]. *Colloid journal*, 1994, vol. 56, no. 5, pp. 604–607.

2. Lapteva O.M., Pozharskaia G.I., Kolpakov Iu.D., Samokhin S.P., Skripov V.P. Kinetika fazovogo razdeleniia v binarnykh smesiakh. Obsuzhdenie rezul'tatov [Kinetics of phase-separation in binary-mixtures – discussion of results]. *Colloid journal*, 1994, vol. 56, no. 6, pp. 717–719.

3. Lifshits I.M., Slezov V.V. O kinetike diffuzionnogo raspada peresyshchennykh tverdykh rastvorov [On the kinetics of the diffusion decay of supersaturated solid solutions]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1958, vol. 35, pp. 479–492.

4. Slezov V.V., Sagalovich V.V. Diffuzionnyi raspad tverdykh rastvorov [Diffusion decay of solid-solutions]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1987, vol. 151, pp. 67–104. DOI:10.3367/UFNr.0151.198701c.0067

5. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. Fizicheskaya kinetika [Physical kinetics]. Moscow, Nauka, 1979, 509 p.

6. Pepeliaev S.N., Shil'nikov V.A., Uglev N.P. Opredelenie binodali sistemy nitrobenzol – voda v intervale temperatur 10 – 100° [Determination of the binodal of the nitrobenzene-water system in the temperature range 10–100 °C]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1990, no. 8, pp. 1854–1856.

7. Analiz metallov [Analysis of metals]. Ed. A.I. Lazarev, I.P. Harlamov. Moscow, Metallurgiya, 1987, 320 p.

8. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Khimicheskaya kinetika i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, Khimiya, 1985, 592 p.

9. Abramzon A.A. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva [Surface active agents]. Saint Petersburg, Khimiya, 1981, 304 p.

10. Pertsov A.V., Kabal'nov A.S., Shchukin E.D. Perekondensatsiya chastits dvukhkomponentnoi dispersnoi fazy v sluchae bol'shoi raznitsy rastvorimosti komponentov v dispersionnoi srede [Recondensation of particles of a two-component disperse phase in the case of a large difference in the solubility of the components in the dispersion medium]. *Colloid journal of the USSR*, 1984, vol. 46, no. 6, pp. 1015–1017.

11. Kumacheva E.E., Amelina E.A., Popov V.I. Vliianie flokulitsii na ukрупnenie chastits vodnykh emul'sii perflordekalina [Effect of flocculation on enlargement of particles of aqueous emulsions of perfluorodecalin]. *Colloid journal of the USSR*, 1989, vol. 51, no. 6, pp. 1057–1058.

12. Kumacheva E.E., Amelina E.A., Parfenova A.M. Vliianie PAV na protsess massoperenosa v emul'siiakh perftororganicheskikh soedinenii [Effect of surfactants on mass transfer in emulsions of perfluoroorganic compounds]. *Colloid journal of the USSR*, 1990, vol. 52, no. 2. pp. 318-319.

13. Kabal'nov A.S., Pertsov A.V., Aprosin Iu.D., Shchukin E.D. Vliianie prirody i sostava dispersnoi fazy na ustoichivost' priamykh emul'sii k perekondensatsii [Influence of nature and composition of disperse phase on stability of oil-in-water emulsions against transcondensation]. *Colloid journal of the USSR*, 1985, vol. 47, no. 6, pp. 898-903.

14. Kabal'nov A.S., Pertsov A.V., Shchukin E.D. Prilozhenie teorii Lifshitsa-Slezova k perekondensatsii priamykh emul'sii [Application of Lifshits-Slezov theory to transcondensation of oil-in-water emulsions]. *Colloid journal of the USSR*, 1984, vol. 46, no. 6, pp. 965-967.

15. Pepeliaev S.N., Uglev N.P., Kudinov V.G. Otsenka roli diffuzionnoi sostavliaiushchei v protsesse razrusheniia emul'sii [Evaluation of the role of the diffusion component in the process of emulsion destruction]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1993, vol. 66, no. 5, pp. 957-958.

Получено 30.07.2018

Об авторах

Ваганов Иван Сергеевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vaganivan@mail.ru).

Тархов Леонид Геннадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Пепеляев Сергей Николаевич (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: opelyae@vmail.ru).

About the author

Ivan S. Vaganov (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vaganivan@mail.ru).

Leonid G. Tarchov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Sergey N. Pepelyaev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: opelyae@vmail.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.06

УДК 622.276.8

Н.А. Небогина, И.В. Литвинец, И.В. ПрозороваИнститут химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ИХ СТРУКТУРНО-
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Исследованы реологические свойства и процесс осадконакопления у водонефтяных эмульсий, сформированных при различных температурах. Объектами исследования являлись искусственно приготовленные при температурах 10, 20, 40 и 60 °C эмульсии с содержанием воды от 5 до 40 % об.

Температуру застывания и вязкость исследуемых образцов определяли с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл». Количественную оценку процесса осадкообразования нефти и водонефтяных эмульсий проводили на установке, основанной на методе «холодного стержня». Показано, что вязкость, температура застывания и осадконакопление водонефтяных эмульсий зависят от условий их формирования и степени обводненности. Установлено, что на изменение реологических свойств эмульсий, образованных при 10 и 20 °C, большее влияние оказывает содержание воды, чем температура формирования. Температура застывания эмульсий практически не меняется, а значения динамической вязкости повышаются с увеличением содержания воды почти в 2 раза. Температура формирования 40 и 60 °C оказывает значительное влияние на реологические свойства эмульсий. Эмульсии, образованные при 40 °C, характеризуются максимальными значениями температуры застывания, количества АСПО и вязкости во всем температурном диапазоне. Для эмульсий, сформированных при 60 °C, наблюдаются минимальные значения температуры застывания, количества осадка и вязкости.

Исследование микроструктуры осадков нефтяных эмульсий в тонком слое с помощью микроскопа серии Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) позволило определить средний диаметр капель эмульсий и их осадков. Повышение температуры с 10 до 60 °C при формировании эмульсий приводит к росту среднего диаметра капель воды (в 2 раза). Установлено, что увеличение среднего диаметра капель в эмульсиях и их осадков, сформированных при 60 °C, сопровождается ростом доли асфальтеновых компонентов в составе осадков. Вероятно, это обусловлено тем, что асфальтены преимущественно концентрируются на границе раздела фаз капель большего диаметра.

Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, асфальтосмолопарафиновые отложения, вязкость, температура застывания, асфальтены, средний диаметр капель.

N.A. Nebogina, I.V. Litvinets, I.V. Prozorova

Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy
of Sciences Siberian Branch

INFLUENCE OF FORMATION CONDITIONS ON STRUCTURALLY-MECHANICAL PROPERTIES OF WATER-OIL EMULSIONS

The rheological properties and the process of wax deposition in water-oil emulsions formed at different temperatures are investigated. The objects of the study were emulsions with a water content of 5 to 40 % prepared at temperatures of 10 °C, 20 °C, 40 °C and 60 °C.

The pour point and the viscosity of the research samples were determined using a "Kristall" low-temperature indicator of petroleum products. The process of wax deposition from oil and water-oil emulsions was carried out by the method of "coldfinger". It is shown that viscosity, pour point and wax deposition of water-oil emulsions depend on the conditions of their formation and the degree of water cut. The water content has more influence on the rheological properties of emulsions formed at 10 and 20 °C, than the conditions for their formation. The pour point of emulsions does not change, and the values of dynamic viscosity increase with increasing water content by almost 2 times. The formation temperature of 40 and 60 °C has a significant effect on the rheological properties of emulsions. Emulsions formed at 40 and 60 °C are characterized by maximum values of the pour point, the amount of wax deposit and the viscosity over the entire temperature range. For emulsions formed at 60 °C, the minimum values of the pour point, the amount of wax deposit and viscosity are observed.

Investigation of the microstructure of wax deposition of water-oil emulsions in a thin layer with the Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) microscope made it possible to determine the average droplet diameter of water-oil emulsions. An increase in the emulsion formation temperature from 10 °C to 60 °C leads to an increase in the mean diameter of water droplets. It has been established that an increase in the average droplet diameter of the of wax deposition of the emulsions is accompanied by an increase in the proportion of asphaltene components in the wax deposition, probably because the asphaltenes are mainly concentrated at the interface of the phases of droplets of larger diameter.

Keywords: *water-oil emulsions, wax deposit, asphaltenes, viscosity, pour point, the average diameter of the drops.*

На современном этапе развития нефтяной промышленности увеличилось число месторождений, вступивших на позднюю стадию разработки с использованием методов повышения нефтеотдачи пластов, приводящих к обводнению добываемой продукции. При подъеме обводненной нефти от забоя до ее устья и дальнейшем движении по промысловым коммуникациям нефть с водой непрерывно перемешивается, что приводит к образованию водонефтяных эмульсий. Формирование и устойчивость водонефтяных эмульсий определяются следующими факторами: степенью обводненности нефтяных скважин, минерализацией пластовых вод, способом добычи нефти, ее компонентным составом

и физико-химическими свойствами и т.д. [1, 2]. Образование водонефтяных эмульсий значительно осложняет добычу, сбор и подготовку товарной нефти, создавая дополнительные проблемы при ее транспорте и хранении. Наличие водонефтяных систем способствует интенсивному коррозионному износу оборудования, повышает температуру застывания нефти, увеличивает ее вязкость, может приводить к более интенсивному выпадению асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) [3, 4]. В свою очередь, осадкообразование приводит к снижению продуктивности скважин и пропускной способности нефтепроводов.

Опубликовано много работ, посвященных исследованиям физико-химических основ процесса формирования и стабилизации эмульсий [5], а также изучению способов разрушения водонефтяных эмульсий как в зарубежной [6], так и в отечественной литературе [7, 8]. Конечно, полученные ранее результаты дают возможность повысить эффективность технологии подготовки нефти. В связи с недостаточной изученностью особую актуальность в настоящее время приобретает исследование влияния условий формирования водонефтяных эмульсий на их структурно-механические свойства, что позволит спрогнозировать поведение эмульсий при добыче и транспортировке.

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса осадкообразования и реологических свойств водонефтяных эмульсий различной степени обводненности в зависимости от температуры их формирования. В качестве дисперсной фазы, содержание которой варьировалось (от 5 до 40 % мас.), использовали дистиллированную воду. Нефть и воду предварительно термостатировали в течение 1 ч при температуре 10, 20, 40 и 60 °С. Приготовление эмульсий осуществляли с помощью перемешивающего устройства ПЭ–0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 2000 об/мин в течение 10 мин, перемешивание проводили при тех же температурах: 10, 20, 40 и 60 °С. Полученные эмульсии выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем проводили исследования.

Температуру застывания исследуемых нефтяных образцов определяли с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл», предназначенного для экспресс-анализа дизельных топлив и масел, а также авиационных керосинов в лабораторных и заводских условиях. Определение динамической и эффективной вязкости нефти и их эмульсий определяли на миниротационном вискозиметре ИНПН.

Количественную оценку процесса осадкообразования исходной нефти и водонефтяных эмульсий проводили на установке, основанной на

методе «холодного стержня». Температуру среды и осадкообразующей поверхности подбирали экспериментально, основываясь на температуре застывания исходной нефти. Групповой состав нефти и нефтяных осадков водонефтяных эмульсий определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии. Микроструктуру осадков нефтяных эмульсий изучали в тонком слое с помощью микроскопа серии Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 450 раз.

Температура застывания является важным параметром для нефтяных систем, значение которого зависит от углеводородного состава нефти, степени обводненности и минерализации водной фазы эмульсий. Исследование влияния условий формирования водонефтяных эмульсий показало, что температура, при которой образуется эмульсия, оказывает значительное влияние на многие структурно-механические свойства водонефтяных эмульсий, в том числе и на температуру застывания (табл. 1). Так, для эмульсий, образованных при 10 и 20 °С, температура застывания практически не изменяется в зависимости от обводненности. Температура застывания эмульсий, сформированных при 40 °С, в среднем в 1,5 раза выше, чем температура застывания исходной нефти и эмульсий, сформированных при 10 и 20 °С. При формировании эмульсий при 60 °С температура застывания исследуемых систем значительно снижается.

Таблица 1

Температура застывания исходной нефти и эмульсий
при различных условиях формирования

Температура формирования, °С	Температура застывания, °С					
	Исходная нефть	5%-ная эмульсия	10%-ная эмульсия	20%-ная эмульсия	30%-ная эмульсия	40%-ная эмульсия
10	+7,5	+9,5	+9,6	+9,4	+9,4	+8,9
20	+7,3	+6,8	+7,0	+6,7	+6,9	+7,0
40	+7,4	+11,0	+11,3	+11,8	+11,9	+12,1
60	-4,7	-1,3	+0,4	+0,8	+0,9	+1,1

Значения температуры застывания и вязкости учитываются при принятии технологических решений транспортировки сложных нефтяных систем. Полученные зависимости вязкости от температуры для водонефтяных эмульсий различной степени обводненности, сформированных при 10, 20, 40 и 60 °С, приведены на рис. 1.

Можно отметить, что вязкость исходной нефти, предварительно термостатируемой при 10, 20 и 40 °С, имеет близкие значения во всем температурном диапазоне (см. рис. 1). При этом вязкость нефти, нагре-

той до 60 °С, значительно ниже. Эмульсии, образованные при 40 °С, характеризуются наибольшими значениями вязкости. Для водонефтяных систем, полученных при 60 °С, характерны минимальные значения вязкости. Вязкость эмульсий, сформированных при 10 °С, близка к вязкости эмульсий, сформированных при 20 °С.

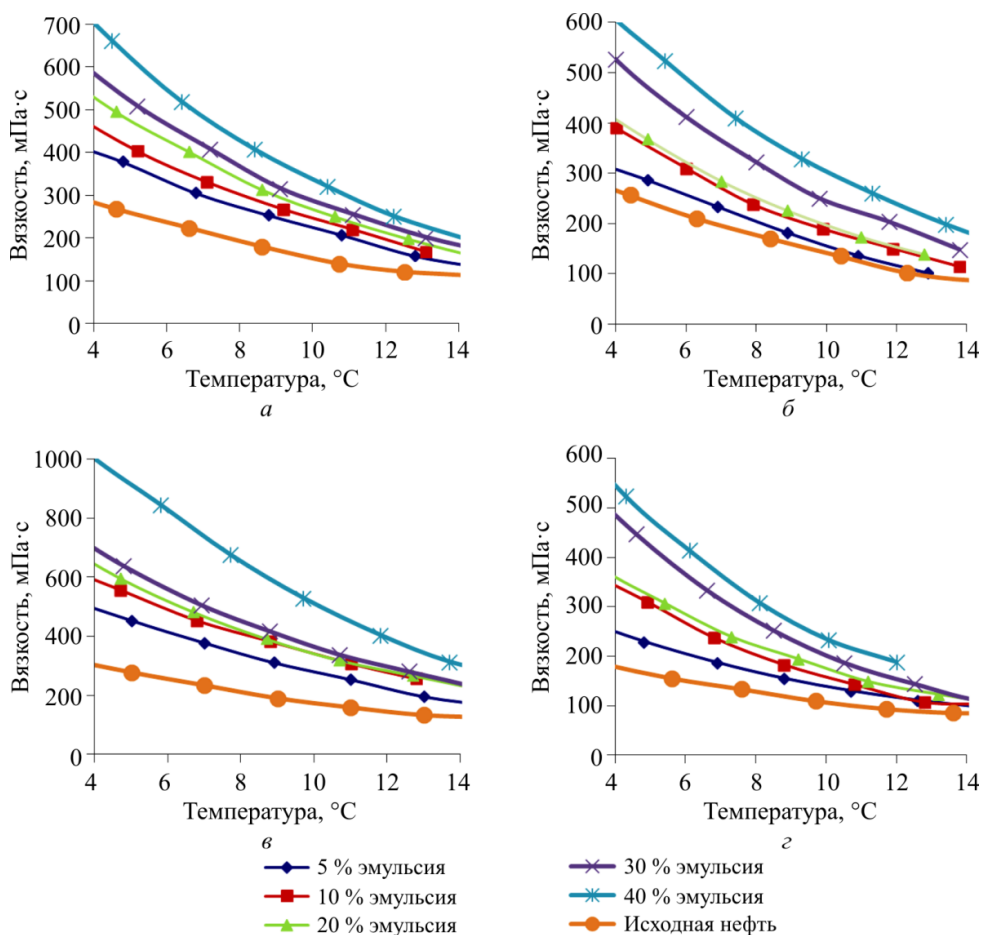


Рис. 1. Динамическая вязкость нефти и эмульсий при различных температурах формирования: а – 10 °С; б – 20 °С; в – 40 °С; г – 60 °С

При этом увеличение содержания водной фазы в эмульсиях сопровождается ростом вязкости. Такая тенденция сохраняется для всех исследованных водонефтяных эмульсий при различных температурах формирования.

Понижение температуры ухудшает растворяющую способность нефти, в результате чего в системе появляются кристаллы парафиновых

углеводородов. Градиент температур нефтяного потока и окружающей среды, наличие в нефтяной системе парафиновых углеводородов, воды приводит к образованию АСПО. Состав и интенсивность образования АСПО определяется множеством различных факторов (компонентный состав нефти, снижение температуры нефтяного потока, разгазирование и обводненность нефти и др.) [9–12]. Влияние содержания воды на количество АСПО при разных температурах формирования водонефтяных эмульсий представлено в табл. 2. Показано, что при добавлении воды в систему количество осадка увеличивается в 1,2–2,2 раза по сравнению с исходной нефтью. При исследовании влияния температуры формирования эмульсий и содержания водной фазы на интенсивность осадкообразования установлено, что максимальное (35,0 г/100 г) и минимальное (5,7 г/100 г) количество осадка соответствует 5 % эмульсии, образованной при 40 и 60 °С соответственно.

Таблица 2

Количество АСПО нефти и эмульсий при различных условиях формирования

Температура формирования, °С	Количество осадка г/100г					
	Исходная нефть	5%-ная эмульсия	10%-ная эмульсия	20%-ная эмульсия	30%-ная эмульсия	40%-ная эмульсия
10	19,5	29,2	27,4	25,0	22,2	22,2
20	18,3	29,8	26,4	22,7	21,5	20,5
40	30,3	35,0	35,2	35,0	35,4	34,9
60	2,6	5,7	7,0	7,7	9,4	13,3

При температуре формирования 10 и 20 °С для всех исследуемых водонефтяных эмульсий наблюдается снижение количества АСПО с увеличением содержания воды в эмульсии. Для эмульсий, образованных при 40 °С, количество осадка в зависимости от степени обводненности практически не изменяется. Для эмульсий, образованных при 60 °С, с увеличением содержания воды в эмульсии возрастает количество осадка в 2 раза. При этом для всех эмульсий, сформированных при 40 °С, характерно максимальное количество осадка, а при 60 °С – минимальное количество АСПО.

Известно, что состав АСПО зависит от компонентного состава исходных нефтей [13]. Исследования группового состава проводились для осадков, выделенных из исходной нефти и эмульсий различной степени обводненности, сформированных при 10, 20, 40 и 60 °С (табл. 3).

Таблица 3

Групповой состав АСПО, выделенных из нефти и водонефтяных эмульсий, сформированных при различных температурах

Исходная нефть, эмульсия	Температура формирования, °С	Отн. содержание, %		
		асфальтены	масла	смолы
Исходная нефть	10	0,9	86,4	12,7
	20	1,7	86,7	11,6
	40	2,2	86,3	11,5
	60	4,9	83,9	11,2
5%-ная эмульсия	10	3,6	82,8	13,6
	20	4,3	82,9	12,8
	40	4,5	83,4	12,1
	60	5,5	82,6	11,9
10%-ная эмульсия	10	3,7	84,2	12,1
	20	4,5	84,3	11,2
	40	4,8	83,4	11,8
	60	5,7	81,5	12,8
20%-ная эмульсия	10	4,4	82,7	12,9
	20	4,8	83,4	11,8
	40	5,2	82,7	12,1
	60	5,9	81,4	12,7
30%-ная эмульсия	10	4,6	83,1	12,3
	20	5,0	83,3	11,7
	40	5,8	81,5	12,7
	60	6,0	81,4	12,6
40%-ная эмульсия	10	4,8	83,4	11,8
	20	5,1	83,1	11,8
	40	5,8	83,3	10,9
	60	6,2	82,9	10,9

При повышении температуры нагрева исходной нефти с 10 до 60 °С в составе осадков отмечено увеличение доли асфальтеновых компонентов более чем в 5 раз. Добавление воды в нефтяную систему приводит к значительному увеличению содержания асфальтеновых компонентов в составе АСПО. Так, для осадка, выделенного из 5%-ной эмульсии, сформированной при 10 °С, наблюдается возрастание доли асфальтенов в 4 раза, по сравнению с осадком, выделенным из безводной нефти. При увеличении температуры формирования эмульсии с 10 до 60 °С содержание асфальтенов в составе АСПО также возрастает в 1,3–1,5 раза, что характерно и для исходной нефти. Максимальное содержание асфальтенов приходится на осадок, выделенный из 40%-ной эмульсии, сформированной при 60 °С, и составляет 6,2 % мас. Содержание углеводов и смол в составе

осадков при повышении обводненности и температуры формирования эмульсии практически не изменяется.

Согласно литературным данным, размер частиц дисперсной фазы оказывает значительное влияние на устойчивость и реологические характеристики дисперсной системы. В зависимости от физико-химических свойств нефти и воды, а также условий образования эмульсий размеры капель могут быть самыми разнообразными [14, 15]. Анализ микрофотографий исследуемых водонефтяных эмульсий и их осадков позволил рассчитать средний диаметр капель воды (рис. 2, 3).

В эмульсиях, сформированных при 10, 20 и 40 °С, и их осадках средний диаметр капель воды изменяется незначительно. Однако в эмульсиях, сформированных при 60 °С, средний размер капель больше, чем средний диаметр капель в их осадках.

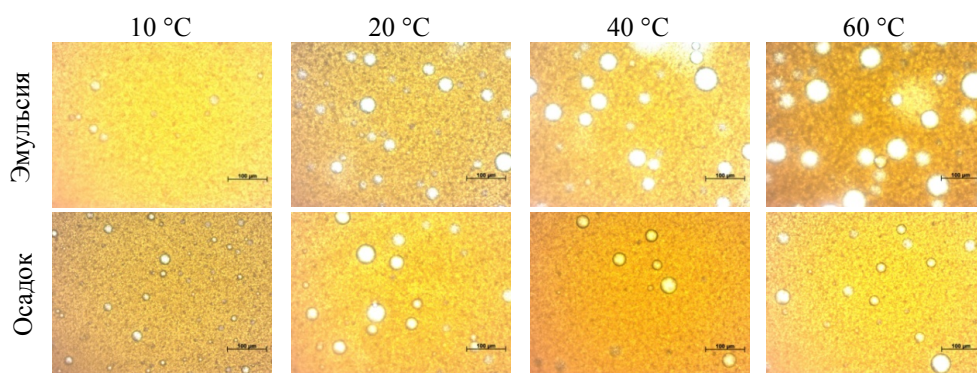


Рис. 2. Микрофотографии 10 % эмульсии, сформированной при различных температурах, и ее осадков

В эмульсиях, сформированных при 10, 20 и 40 °С, и их осадках средний диаметр капель воды изменяется незначительно. Однако в эмульсиях, сформированных при 60 °С, средний размер капель больше, чем средний диаметр капель в их осадках. Согласно рис. 3 для всех исследуемых водонефтяных эмульсий и их осадков характерно увеличение среднего диаметра капель воды в 1,5–2 раза при повышении температуры формирования до 60 °С.

С увеличением содержания воды средний диаметр капель незначительно снижается при всех температурах формирования. Однако число капель в эмульсиях с повышением обводненности растет. Согласно графикам для всех исследуемых водонефтяных эмульсий и их осад-

ков характерно увеличение среднего диаметра капель воды в 1,5–2 раза при повышении температуры формирования до 60 °С. Таким образом, увеличение температуры формирования эмульсий приводит к росту среднего диаметра капель воды. Кроме того, повышение температуры формирования водонефтяных эмульсий сопровождается ростом размеров капель воды в эмульсиях и их осадках и доли асфальтеновых компонентов в составе осадков, вероятно, это обусловлено тем, что асфальтены преимущественно концентрируются на границе раздела фаз капель большего диаметра.

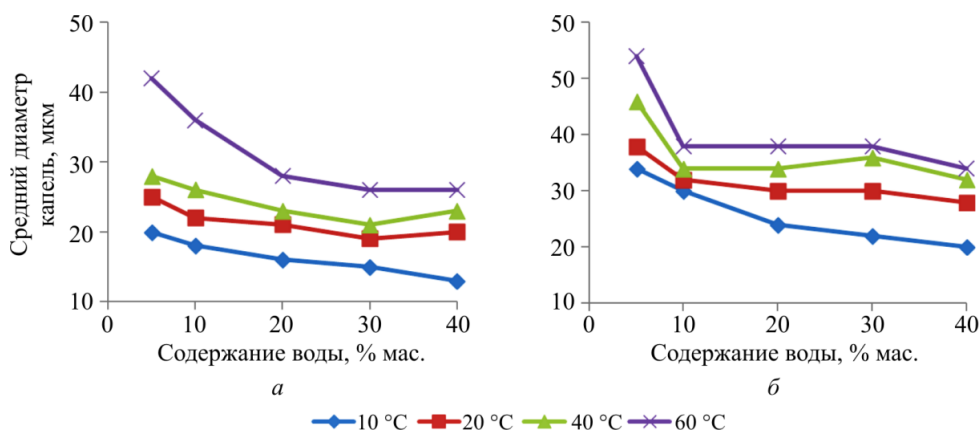


Рис. 3. Средний диаметр капель воды: а – эмульсий при различных условиях формирования; б – АСПО эмульсий

Таким образом, в работе показано значительное влияние температуры формирования эмульсий на их структурно-механические свойства.

Установлено, что на изменение реологических свойств эмульсий, образованных при 10 и 20 °С, большее влияние оказывает содержание воды, чем температура формирования. Температура формирования 40 и 60 °С оказывает значительное влияние на реологические свойства эмульсий. При температуре формирования эмульсий 40 °С наблюдается ухудшение структурно-реологических параметров. Увеличение температуры до 60 °С приводит к значительному улучшению реологических свойств, снижается количество АСПО. Показано, что присутствие воды в нефтяной системе приводит к значительному увеличению содержания асфальтеновых компонентов в составе АСПО эмульсий в 1,1–4 раза, по сравнению с осадками исходной нефти при всех температурах формирования.

Список литературы

1. Роль уникальных и крупных месторождений в нефтяной промышленности России: ретроспектива, современное состояние, прогноз / А.Э. Конторович, Л.В. Эдер, И.В. Филимонова, М.В. Мишенин // Энергетическая политика. – 2016. – № 2. – С. 34–43.
2. Sullivan A.P., Kilpatrick P.K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41. – P. 3389–3404.
3. Осложнения в нефтедобыче: моногр. / под ред. Н.Г. Ибрагимова, Е.И. Ишемгужина. – Уфа: Монография, 2003. – 302 с.
4. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 725 с.
5. Kilpatrick P.K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions // Energy Fuels. – 2012. – № 26. – P. 4017 – 4026.
6. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action / B. Borges, M. Rondon, O. Sereno, J. Asuaje // Energy & Fuels. – 2009. – № 23. – P. 1568–1574.
7. Тронов В.П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. – М.: Недра, 1974. – 272 с.
8. Шевляков М.В. Физико-химические основы процесса формирования и стабилизации водонефтяных эмульсий. Особенности эмульсий высокопарафинистых нефтей // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2011. – № 3(3). – С. 30 – 35.
9. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Хамидуллин Р.Ф. Состав и структура асфальтосмолопарафиновых отложений // Технологии нефти и газа. – 2006. – № 4. – С. 34 – 41.
10. Кирбижекова Е.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Исследование состава асфальтосмолопарафиновых отложений при образовании обратных водонефтяных эмульсий // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 388. – С. 257–262.
11. Влияние степени обводненности и минерализации водной фазы на образование асфальтосмолопарафиновых отложений из нефтей месторождений Удмуртии / В.К. Миллер, Л.В. Иванова, Ю.А. Пугачева, В.Н. Кошелев // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2015. – № 3. – С. 117–126.
12. Зависимость состава асфальтосмолопарафиновых отложений от степени обводненности нефти / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, А.А. Гринько, Н.В. Юдина // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 5. – С. 539–544.
13. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.

14. Influence of the speed mixing on viscosity and droplet size of oil in water emulsions / M.V. Peralta-Martinez, A. Arriola-Madellin, E. Manzanares-Papayanopoulos, R. Sanchez-Sanchez, E.M. Palacios-Lozano // *Petroleum Science and Technology*. – 2004. – Vol. 22. – № 7-8. – P. 1035–1043.

15. Droplet Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent Flow / J.A. Boxall, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu // *Langmuir*. – 2012. – № 28. – P. 104–110.

References

1. Kontorovich A.E., Eder L.V., Filimonova I.V., Mishenin M.V. Rol' unikal'nykh i krupnykh mestorozhdenii v neftianoi promyshlennosti Rossii: retrospektiva, sovremennoe sostoianie, prognoz [The role of unique and large deposits in the oil industry in Russia: retrospective, current state, forecast]. *Energeticheskaya politika*, 2016, no. 2, pp. 34-43.

2. Sullivan A.P., Kilpatrick P.K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, vol. 41, pp. 3389-3404.

3. Oslozheniia v nefte dobyche [Complications in oil production]. Ed. N.G. Ibragimova, E.I. Ishemguzhina. Ufa, Monografiia, 2003, 302 p.

4. Glushchenko V.N. Obratnye emul'sii i suspenzii v neftegazovoi promyshlennosti [Inverse emulsions and suspensions in the oil and gas industry]. Moscow, Interkontakt Nauka, 2008, 725 p.

5. Peter K. Kilpatrick. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. *Energy Fuels*, 2012, no. 26, pp. 4017-4026.

6. Borges B., Rondon M., Sereno O., Asuaje J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 2009, no. 23, pp. 1568-1574.

7. Tronov V.P. Razrushenie emul'sii pri dobyche nefti [Destruction of emulsions during oil production]. Moscow, Nedra, 1974, 272 p.

8. Shevliakov M.V. Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa formirovaniia i stabilizatsii vodoneftianykh emul'sii. Osobennosti emul'sii vysokoparaffinistykh neftei [Physicochemical foundations of the process of formation and stabilization of water-oil emulsions. Features of high-paraffin oil emulsions]. *Novyi universitet. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2011, no. 3(3), pp. 30-35.

9. Sharifullin A.V., Baibekova L.R., Khamidullin R.F. Sostav i struktura asfal'tosmoloparafinovykh otlozhenii [Composition and structure of asphaltic-resinous paraffin deposits]. *Tekhnologii nefii i gaza*, 2006, no. 4, pp. 34-41.

10. Kirbizhekova E.V., Prozorova I.V., Iudina N.V. Issledovanie sostava asfal'tosmoloparafinovykh otlozhenii pri obrazovanii obratnykh vodoneftianykh emul'sii [Investigation of the composition of asphalt-resin-paraffin deposits in the formation of reverse water-oil emulsions]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2014, no. 388, pp. 257-262.

11. Miller V.K., Ivanova L.V., Pugacheva Iu.A., Koshelev V.N. Vliianie stepeni obvodnennosti i mineralizatsii vodnoi fazy na obrazovanie asfal'tosmoloparafinovykh otlozhenii iz neftei mestorozhdenii Udmurtii [Influence of the degree of watercut and mineralization of the water phase on the formation of asphalt-smolar paraffin deposits from the

oil deposits of Udmurtia]. *Trudy Rossiiskogo gosudarstvennogo universiteta nefti i gaza im. I.M. Gubkina*, 2015, no. 3, pp. 117-126.

12. Kirbizhekhova E.V., Prozorova I.V., Nebogina N.A., Grin'ko A.A., Iudina N.V. Zavisimost' sostava asfal'tosmoloparafinykh otlozhenii ot stepeni obvodnennosti nefti [Dependence of the composition of asphalt-tar-paraffin deposits on the degree of water cut in oil]. *Neftekhimiia*, 2016, vol. 56, no. 5, pp. 539-544.

13. Tronov V.P. Mekhanizm obrazovaniia smoloparafinykh otlozhenii i bor'ba s nimi [Mechanism of formation of tar paraffin deposits and their control]. Moscow, Nedra, 1969, 192 p.

14. Peralta-Martinez M.V., Arriola-Madellin A., Manzanares-Papayanopoulos E., Sanchez-Sanchez R., Palacios-Lozano E.M. Influence of the speed mixing on viscosity and droplet size of oil in water emulsions. *Petroleum Science and Technology*, 2004, vol. 22, no. 7-8, pp. 1035-1043.

15. Boxall J. A., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., and Wu D.T. Droplet Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent Flow. *Langmuir*, 2012, no. 28, pp. 104-110.

Получено 19.07.2018

Об авторах

Литвинец Ирина Валерьевна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: iralitinets@yandex.ru).

Небогина Надежда Александровна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: hadejka@rambler.ru).

Прозорова Ирина Витальевна (Томск, Россия) – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 4, e-mail: piv@ipc.tsc.ru).

About the authors

Irina V. Litvinets (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Junior scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: iralitinets@yandex.ru).

Nadezhda A. Nebogina (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: hadejka@rambler.ru).

Irina V. Prozorova (Tomsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Snr. Scientist, Laboratory of oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences Siberian Branch (4, Akademicheskyy av., Tomsk, 634021, e-mail: piv@ipc.tsc.ru).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.07

УДК 546.723+546.742+531.212;691.316

Л.С. Ещенко, Д.М. Новик, К.В. Бородина

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОЩЕЛОЧНОЙ КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II) НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ

Исследованы процесс и продукты термощелочной конверсии FeSO_4 в системах $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3(\text{CaCO}_3)\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Показано влияние содержания H_2O в реакционной смеси на степень конверсии сульфата железа, химический, фазовый состав промежуточных и целевых продуктов, образующихся на стадиях механической и термической обработки реакционной смеси.

Установлено, что в интервале температур 550–600 °C образуются высокодисперсные железооксидные фазы, обеспечивающие интенсивность цвета получаемых продуктов и их малярно-технические свойства, в частности кроющую способность.

Показано, при термощелочной конверсии железного купороса в присутствии CaCO_3 образуется пигмент-наполнитель, содержащий пигменты $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и наполнитель CaSO_4 с примесью феррита кальция, имеющий коричнево-красный цвет, укрывистость 28–29 г/м².

Железооксидный пигмент, образующийся в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$ путем термощелочной конверсии FeSO_4 , имеет укрывистость 7–8 г/м² и насыщенный темный красно-коричневый цвет.

Ключевые слова: железооксидный пигмент, укрывистость, гематит, маггемит, термощелочная конверсия, пигмент-наполнитель.

L.S. Eshchenko, D.M. Novik, K.V. Borodina

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

THE EFFECT OF THERMAL-ALKALINE CONVERSION OF IRON SULFATE (II) ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE PRODUCTS BEING GENERATED

The article dwells upon the examination of the process of thermal-alkaline conversion and its products in the systems $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3(\text{CaCO}_3)\text{--H}_2\text{O--O}_2$. the authors consider the effect of H_2O content in the reaction mixture on the degree of conversion of iron sul-

fate, chemical, phase composition of intermediate and end products formed in the stages of mechanical and thermal processing of the reaction mixture..

It has been established that highly dispersed iron oxide phases are formed under the temperature range 550-600 °C and ensure the color intensity as well as paint and technical properties of the products obtained, in particular their tinting power.

It has been shown that a pigment filler containing pigments α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and a CaSO₄ filler with an admixture of calcium ferrite having a brownish-red color and a hiding power of 28-29 g / m² are formed in the presence of CaCO₃ during the thermal alkaline conversion of iron sulfate.

The iron oxide pigment formed in the FeSO₄-Na₂CO₃-H₂O-O₂ system by the thermal alkaline conversion of FeSO₄ has a saturated dark reddish-brown color and hiding power of 7-8 g/m².

Keywords: *iron oxide pigment, hiding power, hematite, maghemite, thermal alkaline conversion, pigment filler.*

Одними из наиболее распространенных и востребованных пигментов являются железooksидные, которые представляют собой оксиды и гидроксиды железа. Окраска таких пигментов зависит от их состава, дисперсности, формы частиц и характеризуется светлыми или темными оттенками черного, коричневого, красного, оранжевого, желтого цветов. Согласно литературным данным [1, 2], основой железooksидных пигментов являются гетит α -FeOOH, лепидокрокит, γ -FeOOH, гематит α -Fe₂O₃, маггемит γ -Fe₂O₃, магнетит Fe₃O₄. При определенных условиях большинство из указанных оксидов и гидроксидов способно переходить друг в друга [2].

Имеются многочисленные исследования, посвященные химизму и механизму образования оксо- и гидроксоформ при гидролизе солей железа (II) и (III). В большей степени изучены процессы окисления и гидролиза сульфата железа (II), в частности, железного купороса Fe₂SO₄·7H₂O, как наиболее распространенного сырья для получения железосодержащих пигментных материалов. Установлено, что в зависимости от температуры, концентрации раствора, pH, ионной силы, присутствия лигандов происходит образование разнообразных моно- и полидисперсных железосодержащих аква-, гидроксо- и оксосоединений. Исходя из известных данных относительно процессов образования и формирования железосодержащих фаз гетита, маггемита, гематита разработаны «мокрые» способы получения желтых, коричневых и красных пигментов, включающие стадии осаждения, отделения осадка от жидкой фазы и его отмывку, сушку и термообработку. Недостатком данных способов является их многостадийность, наличие большого объема сточных вод, энергоемкость. Для упрощения процесса получе-

ния пигментных материалов несомненный интерес представляет способ, основанный на щелочной конверсии сульфата железа (II), протекающей в системе FeSO_4 –щелочной агент– H_2O – O_2 , содержащей минимальное количество свободной H_2O , с последующей термообработкой реакционной смеси. Исследование процесса окисления Fe^{2+} и гидролиза ионов железа в таких системах крайне ограничено.

Ранее нами исследован процесс термощелочной конверсии сульфата железа в системе FeSO_4 – CaO – H_2O – O_2 с целью получения железокальциевого пигмента-наполнителя для окрашивания силикатного кирпича [3]. Целью данной работы является изучение состава и свойств продуктов, образующихся при термощелочной конверсии $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в присутствии карбонатсодержащих соединений, в частности CaCO_3 и Na_2CO_3 .

Экспериментальная часть. Для исследования процесса конверсии сульфата железа использовали мел (содержание CaCO_3 – 98,5 мас. %), кальцинированную соду (содержание Na_2CO_3 – 99, 3 мас. %), железный купорос состава, мас. %: FeSO_4 – 47,8; H_2SO_4 – 1,2; кристаллизационная H_2O – 47,3; свободная H_2O – 3,7. Процесс проводили следующим образом: железный купорос помещали в лабораторный блендер, интенсивно перемешивали и небольшими порциями вводили карбонат кальция или натрия. Мольное соотношение щелочной реагент : SO_4^{2-} составляло 1,05. Содержание воды в системе варьировали от 38,1 (H_2O , поступившая с железным купоросом) до 47,2 мас. % путем ввода H_2O . После выдержки реакционной смеси на воздухе в течение 6–12 ч ее подвергали механической обработке в шаровой мельнице в течение 2–3 мин. Затем смесь, образующуюся в системе FeSO_4 – CaCO_3 – H_2O – O_2 , подвергали термообработке в неподвижном слое в интервале температур 200–600 °C в течение 30–60 мин. Для системы FeSO_4 – Na_2CO_3 – H_2O – O_2 после стадии механической обработки проводили отмывку реакционной смеси от Na_2SO_4 расчетным, согласно растворимости сульфата натрия, количеством воды, для получения насыщенного раствора сульфата натрия в данных условиях. Твердую фазу сушили и термообработывали как описано выше.

Фазовый состав продуктов термощелочной конверсии устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Дрон-4» с излучением $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$. Содержание железа (II) и (III) определяли аналитически по известным методикам. Свободную серную кислоту в составе технического железного купороса определяли кислотно-основным титрованием с NaOH в присутствии метилового оранжевого. Для расчета

степени конверсии железного купороса, взаимодействующего с CaCO_3 , определяли содержание SO_4^{2-} в продуктах на разных стадиях процесса путем их прокаливании при температуре 700–800 °С. Выходящий из печи газ взаимодействовал в склянках Дрекслея с раствором йода, по количеству которого рассчитывали содержание диоксида серы и затем SO_4^{2-} . Степень конверсии $\text{FeSO}_4(\text{II})$ в системе с Na_2CO_3 рассчитывали с учетом содержания SO_4^{2-} в твердой и жидкой фазах при отмывке продуктов от сульфата натрия. Содержание карбонат-ионов устанавливали газовольтометрическим методом, сульфат-ионов – гравиметрическим по известным методикам. Исследование укрывистости пигментных материалов проводили согласно стандартной методике, для чего навеску образца смешивали с натуральной олифой в массовом соотношении 1:1 и полученную смесь наносили тонким слоем на стеклянную, взвешенную с точностью до 0,0002 г пластинку до исчезновения просвета между черными и белыми квадратами шахматной доски, подложенной под стекло, затем пластинку взвешивали с той же точностью и рассчитывали укрывистость в г/м^2 . Размер частиц пигментных материалов устанавливали с помощью лазерного микроанализатора Analysette 22 фирмы FIRTSH. Их форму исследовали методом электронной сканирующей микроскопии с использованием микроскопа Jeol JSM-5610LV.

Результаты и их обсуждение. При смешении железного купороса с карбонатсодержащими соединениями, в частности CaCO_3 , Na_2CO_3 , и механической обработке реакционной смеси одновременно протекает ряд сложных процессов, таких как растворение, окисление и гидролиз FeSO_4 , нейтрализация протонсодержащих соединений и разложение карбонатов с выделением CO_2 , в результате чего происходит комплексобразование метастабильных железосодержащих фаз, состав и структура которых определяется рядом факторов, в частности соотношением $\text{H}_2\text{O} : \text{FeSO}_4$. Результаты исследования влияния содержания H_2O в системе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ на степень конверсии FeSO_4 и состав продуктов, образующихся после механической обработки, представлены в таблице. Исследования показали, что при введении 2–9 мас. % H_2O в реакционную смесь степень конверсии сульфата железа резко возрастает и может достигать 99–98 % уже на стадии механической обработки.

Для образца 6, полученного при содержании в реакционной смеси только H_2O , вносимой с железным купоросом, степень конверсии составляет 50,6 %, после термообработки при 600 °С в течение 1 ч достигает только 75 %.

Условия процесса конверсии и состав продуктов, образующихся в реакционной системе $FeSO_4-CaCO_3-O_2-H_2O$

Номер образца	Условия синтеза		Результаты исследований				Фазовый состав	
	Молярное соотношение $Ca^{2+}:SO_4^{2-}$	Массовое содержание H_2O в реакционной смеси, мас. %*	Степень конверсии после механической обработки, %	Содержание после механической обработки, мас. %		после механической обработки		после термообработки, °C
				CO ₂	FeO			
1		47,2	99,0	6,2	0,12	26,20	CaSO ₄ Fe ₄ (SO ₄)(OH) ₁₀ α-FeOOH γ-FeOOH α-Fe ₂ O ₃ γ-Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ xCaO·γFe ₂ O ₃ α-Fe ₂ O ₃ γ-Fe ₂ O ₃
2		46,3	98,2	5,96	0,16	25,10		
3		44,7	98,0	5,38	0,20	24,10		
4		42,7	97,8	5,01	0,24	23,20		
5	1,05	40,5	97,8	4,96	0,24	23,00	CaSO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O Fe ₄ (SO ₄)(OH) ₁₀ Fe ₄ (SO ₄)(OH)(H ₂ O) ₅ α-FeOOH γ-FeOOH	CaSO ₄ xCaO·γFe ₂ O ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₃ α-Fe ₂ O ₃ γ-Fe ₂ O ₃
6		38,1	50,6	4,47				

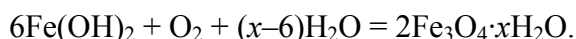
* Из них 38,1 мас. % H₂O, вносимой с железным купоросом.

Установлено, что содержание CO_3^{2-} -ионов в реакционной смеси после механической обработки зависит от условий получения образца. Согласно экспериментальным данным (см. таблицу), в образце 6 содержание карбонатов достигает 4,47 % в пересчете на CO_2 , что можно объяснить низкой степенью конверсии сульфата железа и наличием непрореагировавшего CaCO_3 в реакционной смеси. В то же время содержание карбонатов в продуктах щелочной конверсии 1–5 с ростом содержания воды возрастает и для образца 1, степень конверсии которого равна 99,0 %, составляет 6,2 % в пересчете на CO_2 . Следовательно, наличие CO_3^{2-} -ионов для образцов 1–5 может быть следствием образования железокarbonатсодержащих комплексных соединений в результате разложения CaCO_3 и выделения CO_2 , который сорбируется на поверхности реакционных продуктов гидролиза сульфата железа [2, 4].

Как следует из экспериментальных данных, содержание Fe(II) в образующихся продуктах составляет 0,12–0,24 мас. %, при этом повышение массовой доли воды в исследуемой системе, согласно данным таблицы, способствует росту степени окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} и переходу по всей вероятности, нестабильных промежуточных комплексных соединений гидроксосолей двух- и трехвалентного железа в полиморфные модификации FeOOH, идентифицированы рентгенофазовым анализом. В составе продуктов, образующихся в процессе смешения железного купороса с CaCO_3 и H_2O и механической обработки реакционной смеси, присутствуют слабоокристаллизованные железосодержащие фазы α -FeOOH (2 θ 17,68; 20,69; 25,31; 36,99; 47,22°) и γ -FeOOH (2 θ 13,19; 36,25; 48,32; 49,89; 52,07°), а также протекает кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 θ 20,08; 28,48; 30,53; 32,87; 42,85°). Кроме модификации FeOOH, можно отметить и наличие в реакционной смеси основных сульфатов железа, которые имеют переменный состав и рентгенографически проявляются набором пиков с очень низкой интенсивностью. Обращает на себя внимание тот факт, что при содержании в реакционной смеси только кристаллизационной воды (образец 6) процесс окисления и гидролиза FeSO_4 направлен в сторону образования не только основных сульфатов, но и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ идентифицируемых рентгенографически малоинтенсивными пиками при 2 θ 10,13; 16,79; 25,87; 31,50; 44,95°.

В ряде работ [2, 5–8] отмечено, что образование α -FeOOH или γ -FeOOH определяется, в первую очередь, областью pH, в которой протекает процесс окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , а также химическим составом

реакционной смеси, природой анионов, скоростью окисления. Отмечено, что щелочная среда и ионы SO_4^{2-} стимулируют формирование только структуры $\alpha\text{-FeOOH}$, так же как и ионы CO_3^{2-} . Образование двух модификаций FeOOH ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$) при щелочной конверсии FeSO_4 в присутствии CaCO_3 , скорее всего, связано с влиянием состава реакционной смеси и pH среды, влияющей на скорость окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . В нейтральной области pH, как известно, преимущественно формируется структура $\gamma\text{-FeOOH}$. Данное предположение подтверждается результатами исследования продуктов, образующихся в процессе конверсии в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$ с содержанием H_2O в тех же пределах, что и в системе $\text{FeSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$. При использовании в качестве щелочного реагента карбоната натрия pH реакционной среды находится на уровне 11,0 и в составе продуктов, образующихся после механической обработки реакционной смеси рентгенографически идентифицирована только фаза $\alpha\text{-FeOOH}$, кроме которой также присутствуют Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeOH}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отличительной особенностью щелочной конверсии FeSO_4 в присутствии Na_2CO_3 является высокая скорость окисления Fe^{2+} в щелочной среде, способствующей образованию, как отмечено [5], нейтральных комплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, которые конденсируются с формированием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, превращающегося в присутствии кислорода воздуха в магнетит согласно уравнению [9]



Авторами работы [10] также отмечена возможность в щелочной среде постепенного перехода $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\alpha\text{-FeOOH}$.

Исследование процесса термообработки продуктов щелочной конверсии сульфата железа в присутствии CaCO_3 и Na_2CO_3 показало, что основная потеря их массы происходит в диапазоне температур от 20 до 450 °C, обусловленная дегидратацией водосодержащих соединений, разложением железокарбонатсодержащих нестабильных промежуточных комплексов. Согласно рентгенофазовому анализу, термообработанные при 400 °C образцы, полученные в системе $\text{FeSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$, содержат как модификации гидратированного оксида железа ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$), а также Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$ и CaSO_4 . Характерно, что железосодержащие фазы являются слабокристаллизированными. Повышение температуры термообработки до 600 °C сопровождается дальнейшим формированием кристаллических фаз, в ча-

стности гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в результате дегидратации $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, соответственно, и кальцийжелезосодержащей фазы $x\text{CaO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$, которая на рентгенограмме проявляется малоинтенсивными пиками при 2θ 10,20; 16,12; 33,08; 33,84; 41,46; 46,32; 50,43. Исходя из полученных рентгенографических данных можно предположить о наличии в продуктах термообработки примеси феррита кальция вследствие взаимодействия промежуточных, метастабильных реакционно-способных продуктов с избыточным CaCO_3 . Термообработка продуктов, образующихся в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$, и отмытых от Na_2SO_4 , при 600 °С сопровождается образованием и формированием только фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Известно, что цветовой тон железосодержащих фаз определяется их химическим, фазовым составом и структурой. Так, для гематита характерен цвет от оранжевого до фиолетового, маггемита – коричневый, магнетита – черный. Как отмечено в многочисленных исследованиях, оттенок цвета зависит от размера и формы частиц. Мелкие частицы (0,35–0,45 мкм) гематита имеют, как правило, светлые оттенки, более крупные (1,0–1,5 мкм) – темные, размером 2,5 мкм и более – пурпурные. Также отмечено, что форма частиц светлых оттенков пластинчатая, а темных – зернистая. Определение размера частиц исследуемых продуктов, полученных в системах $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3(\text{CaCO}_3)\text{--H}_2\text{O--O}_2$ и термообработанных в интервале температур 400–600 °С показало, что диаграммы распределения частиц по размерам железокальций-сульфатсодержащего продукта и железооксидного соединения в общем имеют схожий вид (рис. 1). Диаграммы распределения частиц по размерам для образцов, полученных конверсией железного купороса в присутствии CaCO_3 (рис. 1, а) и Na_2CO_3 (рис. 1, б) характеризуются наличием двух основных пиков в диапазоне 4–50 мкм и небольшим содержанием частиц размером менее 4 мкм.

Примечательно, что несмотря на одинаковые условия термощелочной конверсии в системах $\text{FeSO}_4\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$ и $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$, более мелкие частицы характерны для железокальцийсодержащего продукта, преобладающий размер частиц которого 5–10 мкм, его доля составляет около 60 %. Образец на основе оксида железа имеет частицы размером, мкм: 20–50 (37,7 %); 10–20 (24,6 %); 5–10 (22,2 %) (см. рис. 1, а).

Следует отметить, что повышение температуры термообработки продуктов щелочной конверсии до 600 °С заметно уменьшает размер

частиц (рис. 2, а), что не характерно для образцов железокальцийсульфатсодержащих продуктов (рис. 2, б).

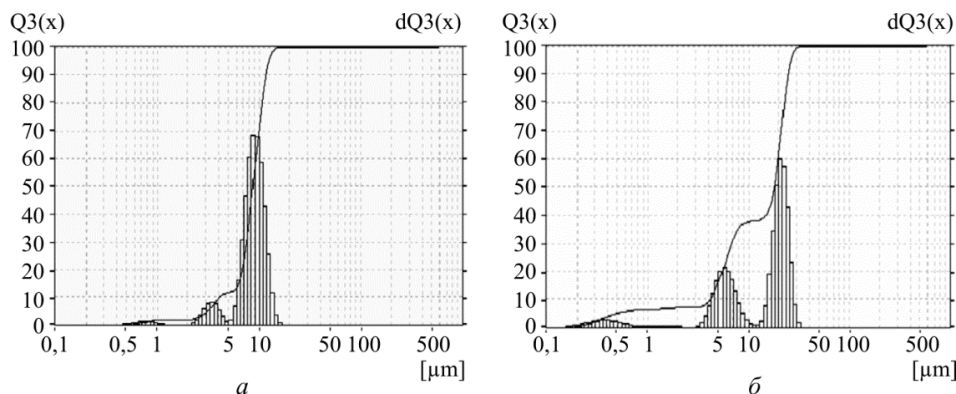


Рис. 1. Диаграммы распределения частиц по размерам железоксидного (а) и железокальцийсульфатсодержащего (б) продуктов, полученных при 550 °С

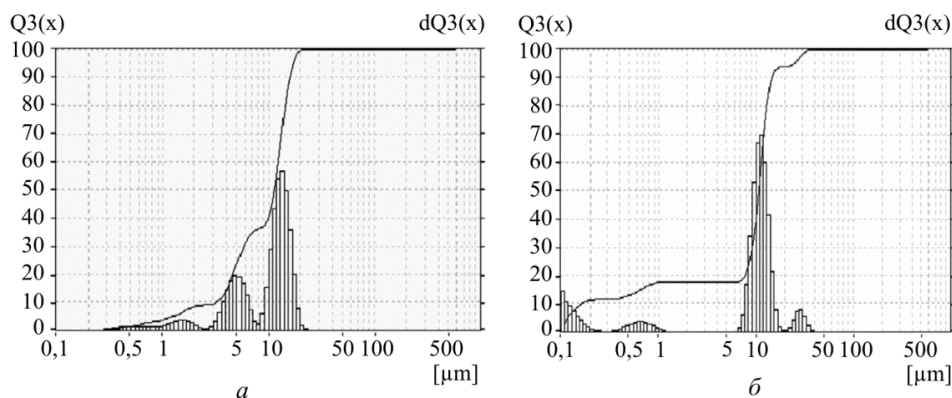


Рис. 2. Диаграммы распределения частиц по размерам железокальцийсульфатсодержащего (а) и железоксидного (б) продуктов, полученных при 600 °С

Данный факт можно объяснить фазовым составом продуктов, образующихся в результате физико-химических превращений, протекающих в системе $FeSO_4-CaCO_3-H_2O-O_2$ при термощелочной обработке сульфата железа (II). Увеличение доли частиц размером 10–20 мкм с 17,0 до 59,0 % может быть связано с образованием при повышении температуры новой фазы – феррита кальция, который, как показано ранее, идентифицируется рентгенографически в составе продуктов термообработки. Наличие малоинтенсивного пика на диаграмме распределения частиц по размерам железоксидного продукта (см. рис. 2, б) следу-

ет связать с появлением агломератов за счет агрегации частиц при термообработке высокодисперсного оксида железа.

Железокальцийсульфатсодержащие, железоксидные продукты, полученные при 550–600 °С, являются окрашенными соединениями, легко наносятся на поверхность, обладают высокой кроющей способностью. Результаты исследования кроющей способности (г/м^2) железокальцийсодержащих продуктов, которые представляют интерес как пигмент-наполнитель, приведены на рис. 3.

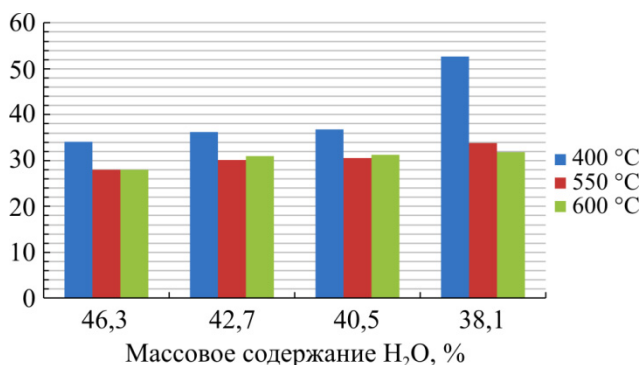


Рис. 3. Зависимость укрывистости железокальциевых пигментов-наполнителей от температуры и массового содержания H_2O в реакционной смеси

Анализ экспериментальных данных показывает, что укрывистость уменьшается (кроющая способность растет) с повышением содержания H_2O в исходной смеси и температуры термообработки до 550–600 °С. Достигаемое значение укрывистости 28–29 г/м^2 для исследуемых образцов соответствует требованиям, предъявляемым к пигментным материалам, в частности, пигментам-наполнителям. Для железоксидного продукта, образующегося в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--O}_2$ и термообработанного при 550–600 °С, укрывистость составляет 7–8 г/м^2 , что находится на уровне известных железоксидных пигментов. Цвет железокальциевого пигмента-наполнителя, содержащего пигментные оксиды $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит), коричнево-красный, оттенок цвета – темный, что связано, как отмечалось выше, с размером частиц пигментных соединений. Железоксидный пигмент имеет темный красно-коричневый цвет.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что взаимодействие железного купороса со щелочными реагентами при его механической и термической активации приводит к образова-

нию ряда пигментных гидратированных и безводных модификаций оксида железа, фазовый и химический состав которых зависит от условий процесса. Варьируя типом щелочного реагента, составом реакционной смеси, в частности содержанием H_2O , можно целенаправленно при сравнительно низких температурах получать высокодисперсные продукты, представляющие интерес как пигментные материалы, в частности, железооксидные пигменты и пигменты-наполнители.

Список литературы

1. Buxbaum L., Pfaff G. Industrial inorganic pigments: third, completely revised edition. – Germany: John Wiley & Sons, 2005. – 313 p.
2. Cornell R.M., Schwertmann U. Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. – Germany: John Wiley & Sons, 2003. – 664 p.
3. Образование и формирование структуры α - Fe_2O_3 при термической конверсии сульфата железа (II) / К. В. Бородина, Л. С. Ещенко, Д. М. Новик // Свиридовские чтения: сб. ст. / под ред. Т.В. Гаевской, М.В. Артемьева. – Минск: Изд-во БГУ, 2018. – С. 57–59.
4. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / под ред. В. А. Маслосоева. – Л.: Наука, 1991. – 244 с.
5. Iron oxides chemistry. From molecular cluster to extended soil network / J.P. Jolivet, C. Chaneac, E. Tronc // Chemical Communications. – 2004. – № 5. – P. 481–483.
6. Carlson L., Schwertmann U. The effect of CO_2 and oxidation rate on the formation of goethite versus lepidocrocite from an Fe (II) system at pH 6 and 7 // Clay materials. – 1990. – № 25. – P. 65–71.
7. Cudennec Y., Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revised // Journal of solid state chemistry. – 2006. – Vol. 179, № 9. – P. 716–722.
8. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation into lepidocrocite // Clay minerals. – 1994. – Vol. 29. – P. 87–92.
9. Неорганическая химия: химия переходных элементов. Кн. 2: учеб. пособие: в 3 т. / под. ред. Ю.Д. Третьякова [и др.]. – М.: Мир, 2004–2007. – Т. 3. – 400 с.
10. Попов В.В., Горбунов А.И. Закономерности образования нанокристаллических оксидов и оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в щелочной среде // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 10. – С. 1597–1603.

References

1. Buxbaum L., Pfaff G. Industrial inorganic pigments: third, completely revised edition. Germany: John Wiley & Sons, 2005, 313 p.
2. Cornell R.M., Schwertmann U. Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Germany: John Wiley & Sons, 2003, 664 p.
3. Borodina K.V., Eshhenko L.S., Novik D.M. Obrazovanie i formirovanie struktury α -Fe₂O₃ pri termicheskoi konversii sul'fata zheleza (II) [The development and formation of the structure of α -Fe₂O₃ during the thermal conversion of ferrous sulfate (II)]. *Sviridovskie chteniia: sbornik statei*, Minsk, BGU, 2018, pp. 57-59.
4. Pecheniuk S.I. Sorbtionno-gidroliticheskoe osazhdenie platinovykh metallov na poverkhnosti neorganicheskikh sorbentov [Sorption-hydrolytic deposition of platinum metals on the surface of inorganic sorbents]. Ed. V.A. Masloboeva. Leningrad, Nauka, 1991, 244 p.
5. Jolivet J. P., Chaneac C., Tronc E. Iron oxides chemistry. From molecular cluster to extended soil network. *Chemical Communications*, 2004, no. 5, pp. 481-483.
6. Carlson L., Schwertmann U. The effect of CO₂ and oxidation rate on the formation of goethite versus lepidocrocite from an Fe(II) system at pH 6 and 7. *Clay materials*, 1990, no. 25, pp. 65-71.
7. Cudennec Y., Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revised. *Journal of solid state chemistry*, 2006, vol. 179, no. 9, pp. 716-722.
8. Schwertmann, U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation into lepidocrocite. *Clay minerals*, 1994, pp. 87-92.
9. Neorganicheskaya khimiya: khimiya perekhodnykh elementov [Inorganic chemistry: chemistry of transitional elements]. Ed. Ju.D. Tret'yakov. Moscow, Mir, 2007, 400 p.
10. Popov V.V., Gorbunov A.I. Zakonomernosti obrazovaniia nanokristallicheskikh oksidov i oksigidroksidov zheleza (III) pri okislenii soedinenii zheleza (II) v shchelochnoi srede [Common factors of nanocrystalline oxides and oxyhydroxides of iron (III) generation during the oxidation of iron (II) compounds in an alkaline medium]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2010, vol. 55, no. 10, pp. 1597-1603.

Получено 26.07.2018

Об авторах

Ещенко Людмила Семеновна (Минск, Беларусь) – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии, Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).

Новик Дмитрий Михайлович (Минск, Беларусь) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии, Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).

Бородина Ксения Владимировна (Минск, Беларусь) – магистр кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии, Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).

About the authors

Lyudmila S. Eshchenko (Minsk, Republic of Belarus) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk).

Dmitry M. Novik (Minsk, Republic of Belarus) – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk).

Kseniya V. Borodina (Minsk, Republic of Belarus) – master, Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.08

УДК 66 094. 4: 661. 723

В.И. Скудаев, А.Б. СоломоновПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ХЛОРИДА ВОДОРОДА И ОКСИДА ХЛОРА**

Для хлорида водорода, являющегося побочным продуктом производства органических хлорпродуктов (а также ряда других), с трудом находятся пути полезного использования. Получаемая из него соляная кислота вследствие присутствия в ней органических примесей также находит весьма ограниченные области реализации.

Оптимальным решением проблемы признано создание сбалансированных по хлору процессов, в которых хлорид водорода, образующийся на стадии прямого хлорирования углеводорода, используется здесь же на стадии окислительного хлорирования того же сырья с получением тех же хлорпродуктов, что и при прямом хлорировании. На практике идея создания сбалансированного процесса реализована только при получении винилхлорида из этилена. В отношении других углеводородов (метана, бензола) реализация процесса сдерживается гораздо более низкими скоростями стадии окислительного хлорирования в сравнении с прямым хлорированием. Признано, что лимитирующей стадией оксихлорирования является процесс Дикона – окисления хлорида водорода в хлор кислородом на катализаторе, основным компонентом которого являются хлориды меди. Многочисленные попытки усовершенствовать катализатор подбором металлов и их соединений, а также модификацией носителей для них не привели к существенному ускорению процесса. Гораздо больший эффект наблюдается при замене кислорода более активными окислителями: оксидами азота, озоном, пероксидом водорода, особенно – монооксидом хлора Cl_2O .

Поскольку взаимодействие монооксида хлора с хлоридом водорода протекает практически мгновенно уже при комнатной температуре, потребовалось создать аппаратуру и приспособления для их получения, хранения и дозирования, а также методик анализа исходных веществ и продуктов. Для изучения кинетики процесса использовали метод низкотемпературной инфракрасной спектрофотометрии, позволявшей непосредственно следить за скоростью расходования реагентов и накопления продуктов, что потребовало разработки кюветы-реактора специальной конструкции, обеспечивающей поддержание требуемых низких температур в течение времени, достаточного для завершения реакции. По данным ИК-спектров сделаны предположения о составе продуктов реакции окисления хлорида водорода монооксидом хлора, а также о вероятном механизме этой реакции.

Ключевые слова: хлорид водорода, утилизация, окислительное хлорирование, процессы, катализаторы, окислители, монооксид хлора, кинетика окисления, продукты окисления, механизм.

V.I. Scudaev, A.B. Solomonov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

STUDY OF THE INTERACTION OF HYDROGEN CHLORIDE AND CHLORINE OXIDE

Hydrogen chloride, a by-product of the production of organic chlorine products (as well as a number of others), finds it difficult to find useful ways. The hydrochloric acid obtained from it, due to the presence of organic impurities in it, also finds very limited areas of realization.

The optimal solution to the problem is the creation of chlorine-balanced processes in which the hydrogen chloride produced in the direct chlorination of the hydrocarbon is used here in the oxidative chlorination stage of the same feedstock to produce the same chlorinated products as in direct chlorination. In practice, the idea of creating a balanced process is realized only when obtaining vinyl chloride from ethylene. For other hydrocarbons (methane, benzene), the process is constrained by the much lower oxidative chlorination stage rates compared to direct chlorination. It is recognized that the limiting stage of oxychlorination is the Deacon process-the oxidation of hydrogen chloride to chlorine by oxygen on a catalyst whose main component is copper chloride. Numerous attempts to improve the catalyst by the reconsideration of metals and their compounds, as well as the modification of carriers for them, did not lead to a significant acceleration of the process. A much greater effect is observed when oxygen is replaced by more active oxidizers: nitrogen oxides, ozone, hydrogen peroxide, especially chlorine monoxide Cl_2O .

Since the interaction of chlorine monoxide with hydrogen chloride occurs almost instantaneously already at room temperature, it was necessary to create equipment and devices for their production, storage and dosing, as well as methods for analyzing starting materials and products. To study the kinetics of the process, a method of low-temperature infrared spectrophotometry was used that made it possible to directly monitor the rate of consumption of reagents and the accumulation of products, which required the development of a special design cuvette reactor that maintained the required low temperatures for a time sufficient to complete the reaction. According to the IR spectra data, the assumptions about the composition of the reaction products of the oxidation of hydrogen chloride with chlorine monoxide are made, as well as the probable mechanism of this reaction.

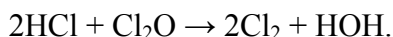
Keywords: *hydrogen chloride, utilization, oxidative chlorination, processes, catalysts, oxidants, chlorine monoxide, oxidation kinetics, oxidation products, mechanism.*

Известно, что побочным трудно утилизированным продуктом ряда производств, связанных с получением в первую очередь хлорорганических продуктов, является хлорид водорода. Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование хлорида водорода в качестве источника хлора в процессах окислительного хлорирования с получением тех же хлорорганических продуктов, при производстве которых он образовался [1–4].

Анализ литературных данных, а также собственные исследования показали, что лимитирующей стадией процесса является окисление хлорида водорода до хлора. Поскольку подбор катализаторов не привел к желаемому результату, то поиск путей ускорения процесса был направлен в сторону замены кислорода более активными окислителями [5–8]. Были изучены процессы с использованием для этих целей оксидов азота, озона и были получены результаты, подтверждающие эффективность выбранного направления [9].

Тем не менее выбор иных активных окислителей был продолжен, поскольку и оксиды азота, и озон имеют серьезные недостатки в том смысле, что их применение сопряжено со значительными трудностями технологического характера.

Весьма перспективным в этом отношении оказался монооксид хлора Cl_2O , в присутствии которого окисление хлорида водорода происходит практически мгновенно уже при комнатной температуре с образованием хлора и воды [10]:



В таблице приведены тепловые эффекты и константы равновесия для данной реакции.

Тепловые эффекты и константы равновесия реакции

T, K	$\Delta H(T), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	K_p
298	–136,194	$3,21\cdot 10^{23}$
400	–136,665	$2,64\cdot 10^{17}$
600	–137,632	$2,85\cdot 10^{11}$
800	–138,503	$2,82\cdot 10^8$

Экспериментальная часть. Оксид Cl_2O получали известным в лабораторной практике окснортутным методом, в основе которого лежит оригинальный метод Боларда [11]:



Максимально возможная поверхность контакта хлора с оксидом ртути достигалась следующим образом. Оксид ртути марки ХЧ сушили в течение 4–6 ч при температуре 120–130 °С в тонком слое при периодическом перемешивании. Перед каждым опытом брали нужное количество сухого зернистого кирпича (диаметр частиц около $3\cdot 10^{-3}$ м)

и сухой HgO (примерно четвертая часть объема взятого носителя) и тщательно перемешивали в сухой закрытой склянке, при этом зерна носителя покрываются тонким равномерным слоем порошка HgO .

Схема лабораторной установки для получения жидкого оксида хлора (I) представлена на рис. 1.

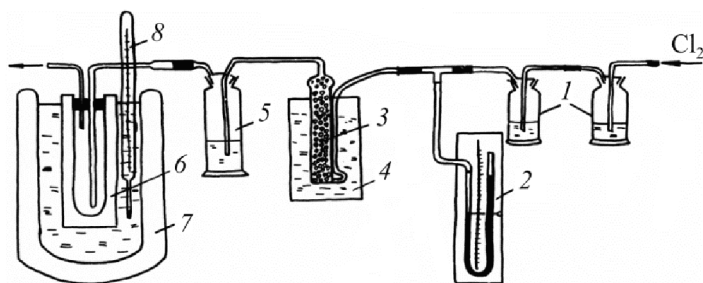


Рис. 1. Схема установки для получения жидкого оксида хлора (I):

- 1, 5 – склянка с концентрированной серной кислотой;
2 – водяной манометр; 3 – реактор; 4 – сосуд с водой;
6 – ловушка; 7 – сосуд Дьюара; 8 – термометр

Хлор, поступающий из газометра, сушат в двух промывных склянках 1, 5 с концентрированной серной кислотой. Высушенный газ поступал в нижнюю часть реактора 3, предварительно заполненного зернами кирпича с нанесенным на них оксидом ртути. Полезная рабочая высота реактора равна 0,27 м. Реактор помещали в сосуд с водой, что предохраняло реактор от перегрева и, как следствие, взрыва образовавшегося оксида хлора (I). Давление хлора, поступающего из газометра в реактор, контролировали с помощью водяного манометра 2 и оно не превышало 100 мм вод. ст.

Смесь хлора и оксида хлора (I) после реактора 3 через промывную склянку 5 с концентрированной серной кислотой поступали в ловушку 6, находившуюся в сосуде Дьюара 7. Ловушку охлаждали ацетоном, приливая в него жидкий азот, до температуры -60°C , которая не менялась в течение 3–4 ч. Этого времени было достаточно для получения нужного количества жидкого оксида хлора (I). Дальнейшее понижение температуры могло вызвать загрязнение монооксида хлора сконденсировавшимся хлором. Ловушкой служил специально сконструированный толстостенный баллон из фторопласта (рис. 2).

Во время получения жидкого оксида хлора (I) баллон без крышки помещали в сосуде Дьюара и прикрывали пробкой. Газовая смесь по фторопластовой трубке поступала на дно цилиндра, при этом оксид

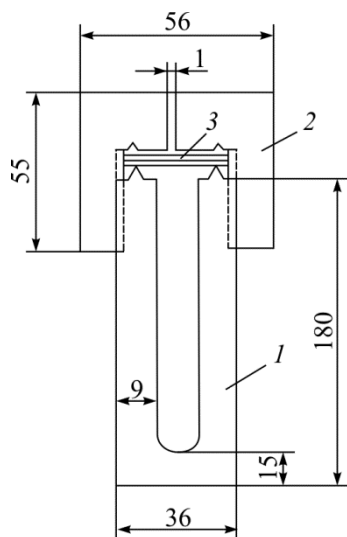


Рис. 2. Фторопластовый баллон для хранения оксида хлора (I):
I – баллон; 2 – крышка; 3 – мембраны из кислотоупорной резины и ФУМа

хлора (I) конденсировался на дне, а хлор через отводную трубку удалялся из реактора. После получения нужного количества оксида хлора пробку убирали, а цилиндр закрывали завинчивающейся крышкой, в которой имелось отверстие, закрываемое мембраной из кислотоупорной резины и фторопластового уплотнительного материала, через которое иглой можно было набрать в медицинский шприц необходимое количество газа. Для анализа смеси, содержащей хлор и оксид хлора (I), была разработана специальная методика, основанная на их йодометрическом определении.

Для изучения механизма окисления хлорида водорода оксидом хлора и в дальнейшем кинетики процесса был выбран метод инфракрасной спектроскопии. Исследования проводили на двухлучевом приборе Specord-75JR с использованием специально сконструированной газовой кюветы, позволявшей следить за скоростью реакции при отрицательных температурах. Данная кювета представляла собой цилиндр из кварцевого стекла диаметром $5,6 \cdot 10^{-2}$ м и длиной $8 \cdot 10^{-2}$ м (рис. 3) с окнами из хлорида натрия. С целью теплоизоляции кювету помещали в кожух из пенополиуретана. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары, размещаемой внутри кюветы в специальном кармане.

Охлаждение кюветы проводили путем заливки в нее жидкого азота через патрубков, что позволяло исследовать процесс при отрицательных температурах в среде инертного азота. Во избежание запотевания и помутнения окон из хлорида натрия на торцах кюветы были установлены дополнительные фторопластовые насадки с окошками из хлорида натрия, межстекольное пространство в насадках продували аргоном во избежание конденсации паров воды на охлажденных окнах кюветы.

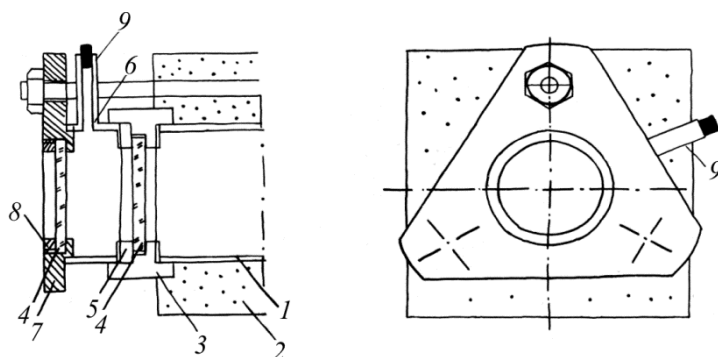


Рис. 3. Устройство торцевой части кюветы: 1 – кварцевый цилиндр; 2 – пенопластовый кожух; 3 – переходник; 4 – окошко из NaCl; 5 – прижимное кольцо; 6 – штуцер; 7 – металлический фланец; 8 – прижимное кольцо

Компоненты реагирующей смеси вводили в кювету с помощью медицинского шприца через патрубок. Во избежание взаимодействия агрессивных газов с металлическими деталями шприца шток был изготовлен из фторопласта, а наконечник с внутренней части шприца закрыт фторопластовой прокладкой. Продувку и разбавление компонентов газовой смеси осуществляли аргоном.

Возможность применения оксида хлора (I) в качестве окислителя хлорида водорода может быть оценена на основе детального изучения механизма их взаимодействия. Из-за нестабильности оксида хлора (I), его способности к взрывчатому превращению немногочисленные исследования в этом направлении не получили дальнейшего развития. Однако способность практически мгновенно окислять хлорид водорода при комнатной температуре стимулирует интерес к изучению этого вещества с целью его практического применения в процессах утилизации абгазного хлорида водорода.

Результаты и их обсуждение. С целью изучения механизма реакции взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора (I) нами были проведены опыты по дискретному вводу газообразного хлорида водорода к оксиду хлора (I) малых концентраций, поскольку введение дозированных объемов хлорида водорода позволяет снять спектры состава газовой смеси, где наряду с исходными веществами определяются промежуточные и конечные продукты. Для этого в газовую кювету, заполненную смесью аргона и оксида хлора (I) концентрацией $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, медицинским шприцем ввели по 1 мл хлорида водорода с объемной концентрацией 96 %, снимая каждый раз полный спектр газовой смеси до появления по-

лос непрореагировавшего хлорида водорода. Ниже представлен последовательный ряд спектров, который позволяет проследить возникновение новых полос поглощения, характеризующих промежуточные продукты, которые затем исчезают по мере нарастания полос конечных продуктов.

На рис. 4 показан спектр исходного оксида хлора (I). Помимо слабых полос поглощения на частотах 684, 668 и 640 см^{-1} ярко выражены двойные полосы поглощения 1220, 1252 см^{-1} и 3592, 3620 см^{-1} . В литературе нет упоминаний о том, что эти полосы имеют отношение к оксиду хлора (I).

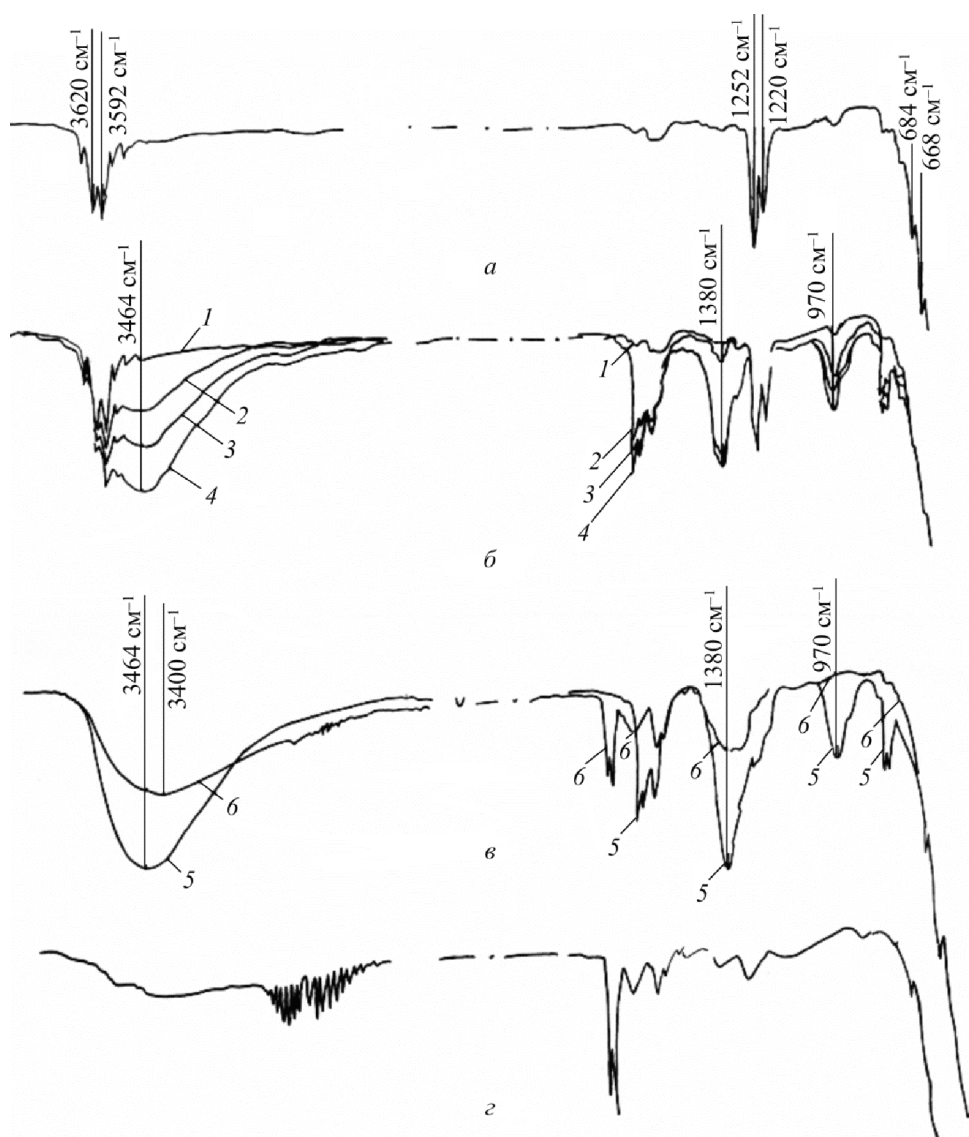


Рис. 4. ИК-спектр монооксида хлора Cl_2O

Полоса с частотой 1250 см^{-1} характерна для плоских колебаний свободных (неассоциированных) гидроксильных групп. Эти же группы характеризуются полосами с частотой $3640\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Вряд ли, однако, можно ожидать образования в ходе реакции значительных количеств свободных гидроксильных групп. Кроме того, в этих же интервалах лежат и частоты $3626, 1242, 739\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям изогнутых молекул HOCl [12].

На рис. 4, б, в прослеживается появление полосы на частоте 970 см^{-1} . Ряд исследователей [9] относит ее на счет присутствия радикала $\text{ClO}^\bullet$. Другие же авторы [9] считают, что долгоживущий радикал $\text{ClO}^\bullet$ имеет слабую полосу поглощения на частоте 844 см^{-1} . В этой же области наблюдали дублет $995, 986\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре продуктов фотоллиза смеси Cl_2O с озоном в аргоновой матрице [9]. Авторы отнесли эти полосы к димеру Cl-O-O-Cl . Точно такая же полоса наблюдается в ИК-спектре испаренного оксида хлора (I) (рис. 5).

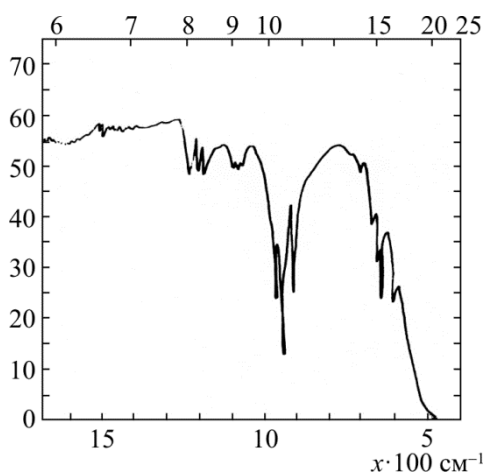


Рис. 5. ИК-спектр испаренного оксида хлора (I)

Таким образом, исходя из опытных и литературных данных, трудно прийти к однозначному выводу. Ясно одно, что наличие полосы на частоте 970 см^{-1} указывает на появление в системе соединения со связью Cl-O . Мы склонны считать, что эта полоса принадлежит радикалу $\text{ClO}^\bullet$. Подводя предварительный итог, можно заключить, что полоса на частоте 1380 см^{-1} , появляющаяся в ходе реакции, определена как полоса, принадлежащая парам воды [12]. Конденсированная вода дает полосы поглощения на частотах 3400 и 1686 см^{-1} . На частотах 3622 и 1220 см^{-1} поглощает хлорноватистая кислота HOCl , полоса на частоте 970 см^{-1} обусловлена присутствием радикала $\text{ClO}^\bullet$.

С целью изучения механизма реакции методом ИК-спектрофотометрии снимали динамику изменения интенсивности характерных полос поглощения участников реакции. Поскольку при комнатной температуре взаимодействие хлорида водорода и оксида хлора (I) происходит практически мгновенно, опыты проводили в кювете, охлаждаемой жидким азотом до температуры $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. По результатам опыта (рис. 6), можно видеть, что при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ первые 7 с идет интенсивное образование гидроксилсодержащих соединений (кривая 2). Затем на изотерме образуется небольшое плато, появление которого говорит о достижении квазистационарного состояния, когда скорости образования и расходования гидроксилсодержащих продуктов равны. При этом кривая 1, которая, по нашему мнению, описывает поведение радикала $\text{ClO}^{\bullet}$, монотонно убывает. У кривой 3, которая характеризует изменение содержания HCl во времени, существует небольшой индукционный период, в течение которого концентрация HCl меняется слабо.

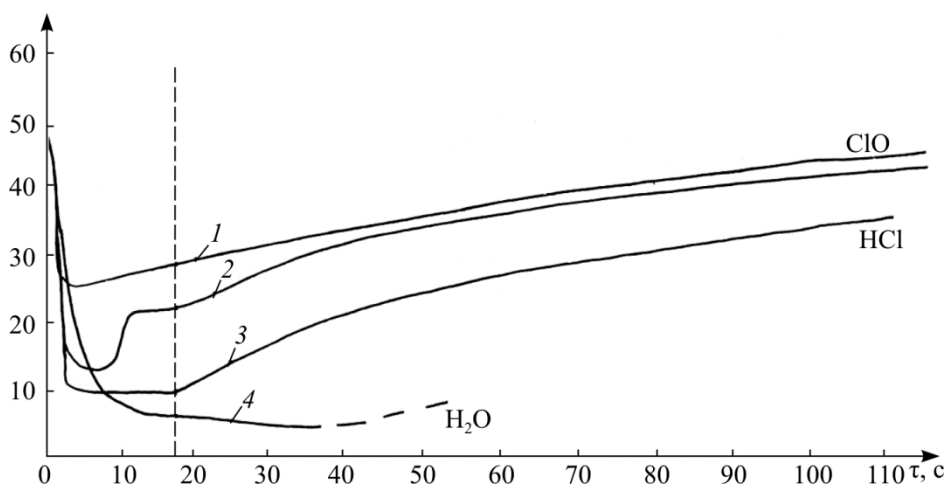
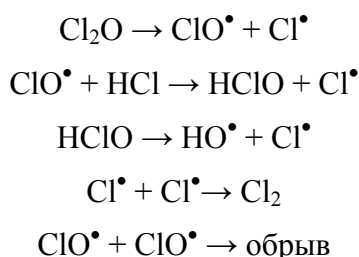


Рис. 6. Динамика изменения полос: 1 – частотой 970 см^{-1} (радикал $\text{ClO}^{\bullet}$); 2 – частотой 1252 см^{-1} (свободные гидроксильные группы $\text{OH}^{\bullet}$); 3 – частотой 2926 см^{-1} ; 4 – частотой 3400 см^{-1} (полоса конденсированной H_2O)

Исходя из приведенных экспериментальных данных можно утверждать, что механизм реакции состоит из двух этапов. На первом этапе происходит быстрое образование промежуточных соединений, вероятно, HClO и $\text{ClO}^{\bullet}$. На втором этапе происходит более медленная реакция взаимодействия этих промежуточных веществ с хлоридом во-

дородо с образованием конечных продуктов. Высокую скорость первого этапа можно объяснить его цепным механизмом.

Из кинетических измерений, подробные данные о которых будут сообщены отдельно, нами был получен первый порядок по хлориду водорода и порядок 0,5 по оксиду хлора (I). При некоторых допущениях найденным порядкам реакции удовлетворяет следующий возможный механизм:



Приведенный механизм предполагает образование в качестве промежуточного продукта радикалов $\text{OH}^\bullet$. В то же время можно предположить другой механизм, в той же мере удовлетворяющий найденным порядкам реакции, что говорит о целесообразности продолжения исследований в этом направлении.

Список литературы

1. Разработка технологии утилизации абгазного хлорида водорода производства хлористого аллила / У.Ш. Рысаев, З.Г. Расулов, Ю.К. Дмитриев, А.З. Абдуллин, Д.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 42–47.
2. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Получение низших олефинов из природного газа через синтез и пиролиз хлористого метила // Газохимия. – 2010. – № 12. – С. 44–50.
3. Каталитический пиролиз метилхлорида для получения этилена и пропилена / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, С.А. Луньков, О.П. Мурашова, Г.С. Дасаева // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С. 3–4.
4. Пат. 2304136 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Способ получения 1,2-дихлор этана и устройство для его осуществления / Каммерхофер П., Мильке И., Эртль Х., Штайб Г. – Оpubл. 10.08.2007.
5. Пат. 2220000 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Катализатор, способ его получения и его применение в синтезе 1,2-дихлорэтана / Кармелло Д., Гарили М., Фатутто П., Каччиалуни Л. – Оpubл. 27.12.2003.
6. Пат. 2265006 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Способ конверсии этилена в винилхлорид и новые каталитические композиции, полезные для указанного способа / Джоунс М., Олкен М., Хикман Д. – Оpubл. 27.11.2005.

7. Пат. 2387479 Рос. Федерация, МПК C07C17/156. Каталитические композиции и процесс оксихлорирования / Крамер К., Кауфер Д. – Оpubл. 27.04.2010.

8. Павлова И.Н. Микросферические катализаторы для окислительного хлорирования этилена и дегидрирования изопентана: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Уфа, 2005. – 119 с.

9. Скудаев В.И. Исследование системы окислитель – хлорид водорода – хлориды меди – восстановитель в расплаве хлорида цинка: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1983. – 163 с.

10. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов – М.: Наука, 1986. – 104 с.

11. Галлак В.М., Белинская Н.И., Павлова Т.А. Хлорирование метана оксидом хлора // Журн. прикл. химии. – 1965. – Т. 38. – С. 1225.

12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

References

1. Rysaev U.Sh. Rasulov Z.G., Dmitriev Iu.K., Abdullin A.Z., Rysaev D.U. Razrabotka tekhnologii utilizatsii abgaznogo khlorida vodoroda proizvodstva khlolistogo allila [Development of a technology for utilization of abgas hydrogen chloride from the production of allyl chloride]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2006, vol. 13, no. 3, pp. 42-47.

2. Treger Iu.A., Rozanov V.N. Poluchenie nizshikh olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz khlolistogo metila [Preparation of lower olefins from natural gas through the synthesis and pyrolysis of methyl chloride]. *Gazokhimiia*, 2010, no. 12, pp.45-50.

3. Treger Iu.A., Rozanov V.N., Lun'kov S.A., Murashova O.P., Dasaeva G.S. Kataliticheskii piroliz metilkhlorida dlia polucheniia etilena i propilena [Catalytic pyrolysis of methyl chloride to produce ethylene and propylene]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2009, no. 2, pp. 3-4.

4. Kammerkhofer P., Mil'ke I., Ertl' Kh., Shtaib G. Sposob polucheniia 1,2-dikhlor etana i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia [Method for the preparation of 1,2-dichloroethane and a device for its implementation]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2304136 (2007).

5. Karmello D., Garilli M., Fatutto P., Kachchialuni L. Katalizator, sposob ego polucheniia i ego primenenie v sinteze 1,2-dikhloretana [The catalyst, the method for its preparation and its use in the synthesis of 1,2-dichloroethane]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2220000, (2003).

6. Dzhouns M., Olken M., Khikman D. Sposob konversii etilena v vinilkhlorid i novye kataliticheskie kompozitsii, poleznye dlia ukazannogo sposoba [A process for the conversion of ethylene to vinyl chloride and novel catalyst compositions useful for said process]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2265006, (2005).

7. Kramer K., Kaufer D. Kataliticheskie kompozitsii i protsess oksikhlorirovaniia [Catalytic compositions and oxychlorination process]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2387479. (2010).

8. Pavlova I.N. Mikrosfericheskie katalizatory dlia okislitel'nogo khlorirovaniia etilena i degidrirovaniia izopentana [Microspherical catalysts for the oxidative chlorination of ethylene and the dehydrogenation of isopentane]. Ph. D. thesis. Ufa, 2005, 119 p.

9. Skudaev V.I. Issledovanie sistemy okislitel' – khlorid vodoroda – khloridy medi – vosstanovitel' v rasplave khlorida tsinka [Investigation of the oxidizer – hydrogen chloride system – copper chloride – reducing agent in the melt of zinc chloride]. Ph. D. thesis. Sverdlovsk, 1983, 163 p.

10. Nikitin I.V. Khimiia kislorodnykh soedinenii galogenov [Chemistry of oxygen compounds of halogens]. Moscow, Nauka, 1986, 104 p.

11. Gallak V.M., Belinskaia N.I., Pavlova T.A. Khlorirovanie metana oksidom khloro [Chlorination of methane with chlorine oxide]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1965, vol. 38, p. 1225.

12. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir, 1966, 411p.

Получено 25.07.2018

Об авторах

Скудаев Владимир Иванович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Соломонов Анатолий Борисович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: solomon1943@bk.ru).

About the authors

Vladimir I. Scudaev (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Anatoly B. Solomonov (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: solomon1943@bk.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.09

УДК 661.832. + 66.012.22

П.А. Уляшова, В.В. ВахрушевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИЗУЧЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
РАСТВОРОВ СОЛЯНОКИСЛОГО АМИНА
И УСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПЕН**

Обогащение калийных руд методом пенной флотации осуществляется при участии флотационных реагентов. В качестве собирателя сильвина используют первичные алифатические амины. Образующаяся в процессе минерализованная пена должна быть устойчивой, плотной и подвижной. Получение пен может быть обусловлено действием нескольких источников пенообразования одновременно. Наиболее стойкая пена получается из растворов с концентрацией, немного большей или равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При концентрациях ниже ККМ количество ПАВ недостаточно для образования устойчивых адсорбционных слоев. При концентрациях, больших ККМ, адсорбционные слои малоподвижны, хрупки и неустойчивы. С целью экономии собирателя желательнее, чтобы флотация происходила при возможно меньшей плотности покрытия молекулами поверхности частиц минерала. Однако в некоторых случаях необходима относительно высокая концентрация собирателя для образования полимолекулярных адсорбционных слоев. На основании этого важным моментом при флотационном обогащении сильвинитовых руд является получение пен, имеющих достаточную устойчивость.

В данной работе определены значения критической концентрации мицеллообразования для различных температур методом пластины Вильгельми, причем в интервале исследуемых концентраций были обнаружены две характерные точки: $ККМ_1$ и $ККМ_2$. Установлено, что для растворов солянокислого амина значения первой и второй концентрации мицеллообразования равны 0,001 и 0,1 % (мас.) соответственно при температурах 38–69 °С.

Проведен анализ процессов пенообразования и устойчивости образующихся пен растворов солянокислого амина. Выявлено, что процесс пенообразования начинается у растворов с концентрацией, равной второй критической концентрации мицеллообразования. Показано, что максимально устойчивая пена образуется из растворов с концентрацией 0,8 % (мас.) при температуре 54 °С.

Ключевые слова: *раствор солянокислого амина, пена, пенообразующая способность, устойчивость пены, критическая концентрация мицеллообразования.*

P.A. Ulyashova, V.V. Vakhrushev

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

**RESEARCH OF FOAMING CAPACITY
OF AMINE HYDROCHLORIDE SOLUTION
AND STABILITY OF FORMED FOAM**

The beneficiation of potash ores by a froth flotation technique utilizing with the participation of flotation reagents. Primary aliphatic amines are used as the sylvinite collector. The formed mineralized foam should be stable, dense and mobile. The production of foams can be caused by the action of several sources of foaming simultaneously. The most stable foam is produced from solutions with a concentration is equal to or slightly greater the critical micelle concentration (CMC). The amount of surfactants for the formation of stable adsorption layers is insufficient at concentrations below the CMC. Adsorption layers are inactive, fragile and unstable at concentrations greater than the CMC. In order to save the collector, it is desirable that the flotation occurs at the lowest possible density of coating by the molecules of the surface of the mineral particles. However, sometimes a relatively high concentration of the collector is necessary for the formation of polymolecular adsorption layers. On the basis of this, an important point in The beneficiation of sylvinite ores is the production of foams having sufficient stability.

In this paper, the values of the critical micelle concentration were determined by Wilhelmy Plate Method at different temperatures, and two characteristic points were discovered in the concentration range under study: CMC_1 and CMC_2 . It was established that for the amine hydrochloride solution, the values of the first and second critical micelle concentrations are 0.001 and 0.1 % (mas.), respectively, at temperatures of 38-69 °C.

The analysis of foaming capacity and stability of amine hydrochloride solution is carried out. It was found that the process of foaming capacity begins in solutions with a concentration is equal to the second critical micelle concentration. It is shown that the maximum stable foam is formed from solutions with a concentration of 0.8 % (mass.) at a temperature of 54 °C.

Keywords: *amine hydrochloride solution, foam, foaming capability, foam stability, critical micelle concentration.*

Флотационное обогащение калийных солей, так же как и других руд, осуществляется при участии флотационных реагентов. В промышленных масштабах получение хлорида калия осуществляют пенной флотацией. Закономерности, которыми характеризуется процесс образования пены, существенно зависят от условий проведения конкретного технологического процесса или эксперимента. Согласно литературным данным на процесс пенообразования и устойчивости образующихся пен влияет строение молекул и концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ), температура, значение pH среды, а также поверхностное натяжение [1, 2]. Перерасход флотационных реагентов

может приводить к увеличению себестоимости продукции, а в ряде случаев негативно сказывается на самом производственном процессе. Поэтому важной задачей является определение оптимального расхода флотационных реагентов на каждой производственной стадии, в частности на стадии сильвиновой флотации.

Целью данной работы является изучение процесса пенообразования и устойчивости пен растворов солянокислого амина. Объектом исследований были растворы солянокислого амина (СК-амин), максимальная концентрация которых составляла 1 % (мас.).

Известно, что наиболее стойкая пена образуется из растворов с концентрацией, немного большей или равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [3, 4]. При концентрациях ниже ККМ количество ПАВ недостаточно для образования устойчивых адсорбционных слоев. При концентрациях, больших ККМ, адсорбционные слои малоподвижны, хрупки и неустойчивы [5–7]. Поскольку для растворов ионогенных ПАВ существует тенденция смещения ККМ при увеличении температуры [10], то важной задачей являлось определение данной точки для СК-амин в интервале температур 27–69 °С. Наиболее часто в исследовательской практике для определения ККМ используются зависимости мутности растворов, поверхностного натяжения, электрической проводимости, коэффициента преломления света и вязкости от общей концентрации растворов [11]. В данной работе значение ККМ определяли по изменению поверхностного натяжения растворов СК-амин методом пластины Вильгельми с помощью процессорного тензиометра K100 немецкой фирмы Kruss. Поверхностное натяжение рассчитывается на основании измеряемой силы (F), длины смачиваемой поверхности (L) и краевого угла смачивания (θ ; для стандартной пластины $\theta=0^\circ$) по формуле

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}. \quad (1)$$

Величину ККМ определяли по точке излома на кривой в координатах $\sigma - \ln C$ [12]. В результате проведенных экспериментов были получены две характерные точки: первая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ₁) и вторая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ₂). Полученные результаты представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 видно, что для растворов СК-амин первая критическая концентрация мицеллообразования в исследованном температурном интервале имеет постоянное значение – 0,001 % (мас.).

В свою очередь увеличение температуры от 27 до 38 °С приводит к смещению ККМ₂ с 0,05 до 0,1 % (мас.). Дальнейшее увеличение температуры до 69 °С не приводит к смещению второй критической концентрации мицеллообразования. Таким образом, оценку пенообразующей способности растворов СК-амин и устойчивость образующихся пен необходимо проводить для растворов с концентрацией не менее 0,001 % (мас.).

Таблица 1

Влияние температуры на величины ККМ₁ и ККМ₂ для СК-амин

Температура, °С	Концентрация СК-амин, % (мас.)	
	ККМ ₁	ККМ ₂
27	0,001	0,05
38	0,001	0,1
54	0,001	0,1
69	0,001	0,1

Создание и анализ образующихся пен из растворов СК-амин осуществляли методом продувания с помощью динамического анализатора пены DFA100 немецкой фирмы Kruss, схематично представленного на рис. 1.

Стеклянный термостатируемый цилиндр в DFA100 располагается между источником света и фотодетектором. Жидкая и газовая фазы пропускают свет; точки раздела фаз жидкость–пена и пена–воздух фиксируются по изменению интенсивности светового потока.

Перед проведением анализа при помощи расходомера (4) устанавливали требуемый расход воздуха (0,5 л/мин). Далее от раствора СК-амин шприцом отбирали пробу объемом 20 мл и помещали в термостатируемый измерительный

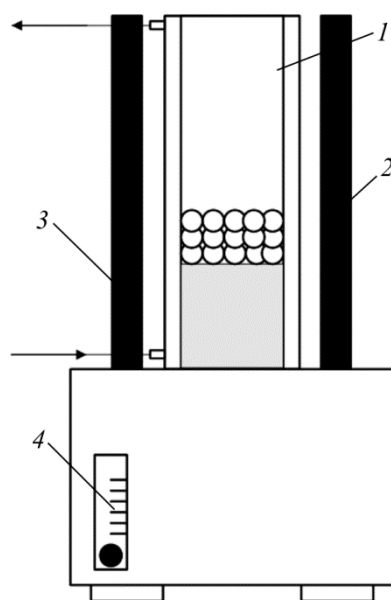


Рис. 1. Анализатор пен:
1 – измерительный цилиндр с рубашкой; 2 – светодиоды;
3 – датчик света; 4 – расходомер газа

цилиндр (1). Пропускание воздуха через жидкость осуществляли в течение 10 с. На протяжении всего анализа через измерительный цилиндр от светодиодов (2) пропускается свет, полученные результаты измерений считываются с датчика света (3).

Склонность вещества к пенообразованию напрямую коррелируется с максимальным значением общего объема образующейся пены. Результаты пенообразующей способности растворов СК-аминa представлены на рис. 2. Данные по пенообразованию представлены для растворов с концентрацией 0,1 % (мас.), соответствующей ККМ₂, и выше, поскольку при более низких концентрациях растворов солянокислого амина пенообразования не происходило.

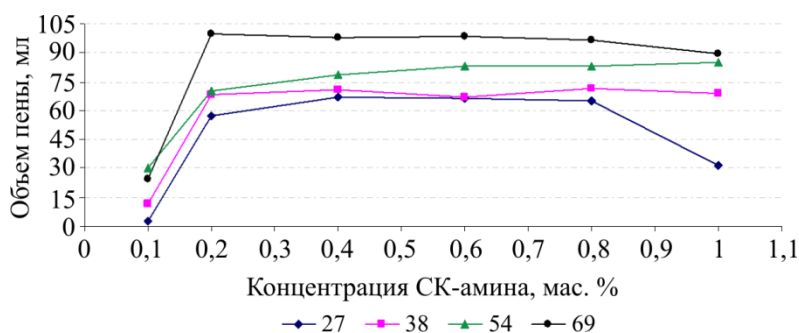


Рис. 2. Влияние концентрации растворов СК-аминa на объем образующейся пены при различных температурах

Проиллюстрированные зависимости (см. рис. 2) показывают, что при увеличении концентрации СК-аминa от 0,1 до 0,2 % (мас.) наблюдается скачок образования пены для всех исследованных температур. Далее до концентрации 0,8 % (мас.) уровень пены остается примерно одинаковым, затем наблюдается небольшой спад. Исключение составляет кривая для температуры 54 °C, где наблюдается повышение пенообразующей способности на всем интервале увеличения концентрации растворов СК-аминa. Максимальная пенообразующая способность получена для раствора с концентрацией 0,2 % (мас.) при температуре 69 °C.

Стоит отметить, что максимальный объем пены может не коррелировать с устойчивостью образовавшейся пены [5, 13]. Поэтому проведена оценка устойчивости образующихся пен, в качестве показателя устойчивости было выбрано время полураспада. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Влияние концентрации раствора СК-амина и температуры
на время полураспада пены

Концентрация, % (мас.)	Время полураспада пены, с, при температуре			
	27 °С	38 °С	54 °С	69 °С
0,1	6,6	45,4	38,8	27,5
0,2	30,6	46,5	352,6	55,8
0,4	86,9	197,5	526,5	54,0
0,6	160,0	260,5	634,0	64,8
0,8	59,2	373,5	1322,0	58,2
1,0	67,6	607,5	1092,0	64,0

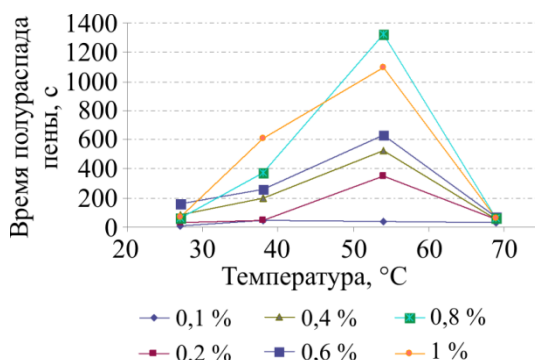


Рис. 3. Влияние температуры на время полураспада пен,
полученных из растворов СК-амина различной концентрации

По данным табл. 2 и рис. 3 можно видеть, что максимальная устойчивость пен СК-амина получена при концентрации 0,8 % (мас.) и температуре 54 °С. В этих условиях время полураспада пены составило 1322 с. Установлено, что кривые полураспада имеют экстремальный характер с максимумом при температуре 54 °С для диапазона концентраций 0,2–1,0 % (мас.), что не противоречит известным литературным данным [14, 15]. Это объясняется тем, что при повышении температуры до 54 °С увеличивается растворимость СК-амина, повышается давление внутри пузырька, наблюдается снижение поверхностного натяжения [13, 16]. Уменьшение устойчивости пены при нагреве является следствием снижения вязкости раствора ПАВ и возрастания скорости истечения жидкости из пленок пены. Действие этих факторов усиливается одновременным испарением дисперсионной среды и обезвоживанием пленок пены.

Таким образом, в данной работе было рассмотрено влияние температуры в интервале 27–69 °С и концентрации растворов солянокислого амина от 0,0005 до 1,0 % (мас.) на величину поверхностного на-

тяжения с целью определения критической концентрации мицеллообразования. По результатам проведенных исследований были обнаружены две характерные точки ККМ. Установлено, что ККМ₁ в исследованном интервале температур имеет постоянное значение 0,001 % (мас.), в свою очередь увеличение температуры от 27 до 38 °С приводит к смещению ККМ₂ с 0,05 до 0,1 % (мас.).

Проведен анализ пенообразующей способности растворов СК-амин и устойчивости образующейся пены в интервале 0,1–1,0 % (мас.). Установлено, что процесс пенообразования растворов СК-амин начинается при достижении ККМ₂, а максимальная пенообразующая способность получена для раствора с концентрацией 0,2 % (мас.) при температуре 69 °С. Определено, что кривые полураспада имеют экстремальный характер с максимумом при температуре 54 °С для диапазона концентраций 0,2–1,0 % (мас.). Максимальная устойчивость пен СК-амин получена при концентрации 0,8 % (мас.) и температуре 54 °С.

Список литературы

1. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
2. Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства: пер. с нем. – М., 1960. – 672 с.
3. Кругляков П.М., Кузнецова Л.Я. Закономерности адсорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ в пене с высоким капиллярным давлением в каналах Плато–Гиббса // Коллоидный журнал. – 1972. – Т. 34, № 2. – С. 297–301.
4. Patel P.D., Russel W.B. An experimental study of aqueous suspension ... // Colloids and Surf. – 1988. – Vol. 31. – P. 355–383.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
6. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1984. – 383 с.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учеб. для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
8. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: справ.: в 2 кн. / под ред. Л.В. Кондратьевой. – М.: Недра, 1990. – Кн. 1. – 400 с.
9. Овчаренко Ф.Д., Вдовенко Н.В., Морару В.Н. Влияние природы поверхностно-активных веществ на коллоидно-химические свойства дисперсных минералов // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. – Ташкент: ФАН, 1977. – С. 69–93.

10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
11. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010. – 336 с.
12. Мицеллообразование // Химическая энциклопедия. – Т. 2. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – С. 95–96.
13. Ерчиковский Г.О. Образование флотационной пены. – М.: ГОНТИ, 1939. – 168 с.
14. Влияние больших концентраций ПАВ на свойства полимерной пены / П.М. Кругляков, В.Д. Мальков, В.Н. Хаскова. – Черкассы, 1986. – 35 с.
15. Пустовалов Н.Н., Пушкарев В.В., Березюк В.Г. Пенообразования в растворах алкилсульфатов натрия // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 36, № 1. – С. 171–173.
16. Казаков М.В. Исследование пенообразующей способности поверхностно-активных веществ: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Моск. хим.-технол. ин-т. – М., 1969. – 20 с.

Reference

1. Krugliakov P.M., Ekserova D.R. Pena i pennye plenki [The foam and foam films]. Moscow, Khimiia, 1990, 432 p.
2. Shtiupeľ G., Sinteticheskie moiushchie i ochishchaiushchie sredstva [Synthetic detergents and cleaning agents], Moscow, 1960, 672 p.
3. Krugliakov P.M. Zakonomernosti adsorbtsionnogo kontsentrirvaniia poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v pene s vysokim kapilliarnym davleniem v kanalakh Plato-Gibbsa [Regularities of adsorption concentration of surface-active substances in foam with high capillary pressure in Plato-Gibbs channels]. *Colloid Journal*, 1972, vol. 34, no. 2, pp. 297-301.
4. Patel P.D., Russel W.B. *Colloids and Surf*, 1988, vol. 31, pp. 355-383.
5. Tikhomirov V.K. Peny. Teoriia i praktika ikh polucheniia i razrusheniia [Foam. Theory and practice of their production and destruction]. Moscow, Khimiia, 1975, 264 p.
6. Abramov A.A. Flotatsionnye metody obogascheniia [Flotation benefication methods]. Moscow, Nedra, 1984, 383 p.
7. Frolov Iu.G. Kurs kolloidnoi khimii (Poverkhnostnye iavleniia i dispersnye sistemy) [Course of colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems)]. Moscow, Khimiia, 1982, 400 p.
8. Shubov L.Ia., Ivankov S.I., Shcheglova N.K. Flotatsionnye reagenty v protsessakh obogashcheniia mineral'nogo syr'ia [Flotation reagents in the process of mineral processing], Moscow, Nedra, 1990, Book 1, 400 p.
9. Ovcharenko F.D., Vdovenko N.V., Moraru V.N. Vliianie prirody poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na kolloidno-himicheskie svoystva dispersnykh mineralov [Influence of the nature of surface-active substances on the colloid-chemical properties of dispersed minerals]. *Fiziko-himicheskie osnovy primeneniia poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Tashkent, FAN, 1977.
10. Voiutskii S.S. Kurs kolloidnoi khimii [Colloid chemistry course]. 2nd ed. Moscow, Khimiia, 1976, 512 p.

11. Gelfman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V. P. *Kolloidnaia khimiia* [Colloid chemistry]. Saint Petersburg, Lan, 2010, 336 p.
12. Mitselloobrazovanie [Micelle formation]. *Khimicheskaya entsiklopediya*. Vol. 2. Moscow, Bol'shaia Rossiyskaya entsiklopediya, 1992, 673 p.
13. Erchikovskii G.O. *Obrazovanie flotatsionnoi peny* [Formation of flotation foam], Moscow, Gosudarstvennoe obedinennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatelstvo, 1939, p. 168.
14. Krugliakov P.M., Mal'kov V.D., Khaskova V.N. *Vliianie bol'shikh kontsentratsii PAV na svoystva polimernoi peny* [The effect of high surfactant concentrations on the properties of polymer foam]. Cherkassy, 1986, 35 p.
15. Pustovalov N.N., Pushkarev V.V., Berezyuk V.G. *Colloid Journal*, 1974, vol. 36, no. 1, pp. 171-173.
16. Kazakov M. V. *Issledovanie penoobrazuiushchei sposobnosti poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Investigation of the foaming ability of surfactants.]. Ph. D. thesis, Moscow, Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut protivopozharnoy oborony, 1969.

Получено 05.07.2018

Об авторах

Уляшова Полина Александровна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ul.polina.a@gmail.com).

Вахрушев Вячеслав Валерьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vahvv@rambler.ru).

About the authors

Polina A. Ulyashova (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: ul.polina.a@gmail.com).

Vyacheslav V. Vakhrushev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical sciences, Researcher, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vahvv@rambler.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.10

УДК 544.33

Я.О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет,
Гомель, Белоруссия

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АКТИВАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Электрические и магнитные воздействия на вещество традиционно рассматриваются в свете их влияния на ионы и диполи. Между тем круг химических явлений, индуцируемых электрическими и магнитными полями, намного шире. В частности, практика доказывает высокую активационную эффективность электромагнитных воздействий на реакционные смеси с конденсированными компонентами.

Традиционный способ осуществления электромагнитной активации – воздействие на реакционную смесь высокочастотным электромагнитным полем – имеет принципиальные недостатки, не позволяющие эффективно использовать его в технологической практике. В связи с этим предлагается использовать для активации реагентов электрокалорический и магнитокалорический эффекты.

В настоящей работе выполнен термодинамический анализ индуцированного калорического отклика конденсированных компонентов реакционных смесей на воздействие электрического и магнитного поля. Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования.

Получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и иными факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Для технологической практики наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения интенсивности внешнего поля, так что обращение направления изменения интенсивности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры.

Ключевые слова: *реакционная смесь, конденсированная фаза, реакционная способность, активация реагента, нетермическая активация, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект.*

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Republic of Belarus

ELECTRIC AND MAGNETIC ACTIVATION OF CONDENSED COMPONENTS IN REACTION MIXTURES

Traditionally electric and magnetic effects on substances are considered from the viewpoint of their affecting ions and dipoles. The scope of chemical phenomena in electric and magnetic fields is much wider. Namely, practice has proved high activation efficiency of electromagnetic fields applied to reaction mixtures with condensed components.

The usual way of electromagnetic activation via high-frequency electromagnetic processing the reaction mixture has some flaws making it ineffective for technological practice. Activating reagents by means of electrocaloric and magnetocaloric effects is suggested.

The paper deals with the induced caloric response of condensed reagents to electric and magnetic fields. To describe this response we determined qualitative characteristics of electrocaloric and magnetocaloric effects. It is shown that both electrocaloric and magnetocaloric effect are universal and inversible. On the one hand, they can be observed in any medium, on the other hand, they can be used either for activating reagents or for disactivating reagents.

Analytical expressions for electroinduced and magnetoinduced changes in the temperature of a condensed component. It is shown that the intensity of these thermal effects is subject to external factors that can be easily varied. Of primary importance is the fact that induced temperature changes are proportional to the velocity of the field so that the reversion of the field intensity change inverts the sign of the corresponding temperature change.

Keywords: reaction mixture, condensed phase, reactivity, reagent activation, non-thermal activation, electrocaloric effect, magnetocaloric effect.

Воздействие электромагнитного поля на реакционную смесь способно заметно ускорить реакцию, а также существенно упростить ее осуществление. С конца прошлого века эти возможности реализует микроволновая химия [1], прогресс которой имеет не только практическое, но и методологическое значение. В самом деле успехи в применении коротковолновых электромагнитных воздействий на реакционные смеси доказали принципиальную возможность нетермической активации химических реакций, сопоставимой по своей эффективности с термической активацией [2].

Существенно, что для достижения активационного эффекта используют именно коротковолновое электромагнитное воздействие, т.е. поле весьма высокой частоты (СВЧ-диапазон). Из-за этого электромагнитная активация проводится только в лабораторных условиях [3]. В технологической практике высокочастотную электромагнитную обработку реакционных смесей, как правило, не производят по двум при-

чинам. Во-первых, интенсивному СВЧ-облучению нельзя подвергать металлические компоненты реакционных смесей. Во-вторых, высокочастотное электромагнитное поле очень быстро затухает по мере проникновения в конденсированную среду, поэтому объем загрузки микроволнового реактора редко превышает 5 мл [4].

Эти затруднения можно обойти, используя электрокалорический и магнитокалорический эффекты в квазистатических (апериодических) и низкочастотных полях.

Изначально эти эффекты были теоретически предсказаны [5, 6] для кристаллов, структура которых способна к спонтанному электрическому либо магнитному упорядочению, т.е. для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. По этой причине большинство авторов придерживается убеждения, что электрокалорический эффект (ЭКЭ) возможен только в сегнетоэлектриках, а магнитокалорический эффект (МКЭ) – только в ферромагнетиках (см., например, [7–9]). Среди технологически значимых реагентов ферромагнитны только соединения железа, кобальта и никеля, а сегнетоэлектрики вообще не встречаются, поэтому до настоящего времени ЭКЭ и МКЭ не привлекали внимания исследователей. Между тем в действительности ЭКЭ и МКЭ – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования. Далее в данной статье мы докажем это.

Термодинамический анализ индуцированных калорических эффектов. Количественной характеристикой ЭКЭ является электрокалорический коэффициент $\Xi_e = (\partial T / \partial E)_S$, где T – температура, E – напряженность электрического поля, S – молярная энтропия. Количественной характеристикой МКЭ является магнитокалорический коэффициент $\Xi_m = (\partial T / \partial h)_S$, где h – напряженность магнитного поля.

Следуя [5, 6], ЭКЭ обычно рассматривают как эффект, обратный пирозлектрическому эффекту, а МКЭ – как эффект, обратный пиромагнитному эффекту. Между тем в соответствии с общими дифференциальными соотношениями термодинамики [10] имеет место равенство

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = - \frac{\Xi_e C_E}{T},$$

где C_E – молярная теплоемкость при постоянном электрическом поле. Величина P в этом равенстве есть полная электрическая поляризация

вещества, включающая не только спонтанную (пироэлектрическую) поляризацию, характерную только для сегнетоэлектриков, но и индуцированную поляризацию, создаваемую внешним электрическим полем в любой среде. Поскольку спонтанная поляризация определяется температурой вещества, а индуцированная поляризация – напряженностью приложенного электрического поля, ЭКЭ вовсе не является эффектом, обратным пироэффекту. Другими словами, возможность наблюдения ЭКЭ не ограничивается пироэлектрическими (сегнетоэлектрическими) веществами. Аналогичный ход рассуждений позволяет убедиться, что возможность наблюдения МКЭ не ограничивается ферромагнитными веществами.

Из общих термодинамических соотношений

$$\Xi_e = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_E}, \quad \Xi_m = - \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h}, \quad (1)$$

где C_h – молярная теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля, следует, что для количественного описания электрокалорического и магнитокалорического эффектов необходимо получить аналитическое выражение для молярной энтропии вещества, помещенного в электрическое или магнитное поле. Принято считать, что стандартную заготовку решения такой термодинамической задачи можно найти в любом учебнике по термодинамике или электромагнетизму (например, [11, 12]).

Однако упомянутый стандартный подход, предложенный Гуггенгеймом [13], неизменно излагают и используют не только без указания первоисточника, но и без учета тех ограничений, которые накладывает лежащая в его основе концепция электрической и магнитной индукции. Ее формальное применение к квазистатическим и низкочастотным полям приводит к грубым ошибкам, причем не только количественным, но и качественным*. Поэтому в следующем разделе мы дадим термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей, не использующее эту концепцию.

Термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей. Полагаем, что электростатическое поле E создается свободными электрическими зарядами, распределенными в пространстве с объемной плотностью ρ_0 :

* Детальное обсуждение этого вопроса см. в работах [14, 15].

$$\nabla E = 4\pi\rho_0. \quad (2)$$

При воздействии поля E на диэлектрик часть энергии поля затрачивается на электрическую поляризацию диэлектрика, количественной характеристикой которой является электрический момент $\mathbf{P}$ единицы объема вещества. Электрический потенциал ϕ совокупности связанных зарядов поляризованного диэлектрика объемом v выражается равенством [16]

$$\phi = \int_v \frac{\mathbf{P}\mathbf{r}}{r^3} dv,$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор. Поскольку

$$\frac{\mathbf{P}\mathbf{r}}{r^3} = \mathbf{P}\nabla\left(\frac{1}{r}\right) = \nabla\left(\frac{\mathbf{P}}{r}\right) - \frac{\nabla\mathbf{P}}{r},$$

имеем

$$\phi = \int_v \nabla\left(\frac{\mathbf{P}}{r}\right) dv - \int_v \frac{\nabla\mathbf{P}}{r} dv = \int_{\Omega} \frac{P_n}{r} d\Omega - \int_v \frac{\nabla\mathbf{P}}{r} dv, \quad (3)$$

где Ω – замкнутая поверхность, ограничивающая объем v ; P_n – составляющая вектора $\mathbf{P}$ в точках поверхности Ω , определяемая в направлении нормали к этой поверхности. По своей математической структуре выражение (3) идентично вытекающему из уравнения Пуассона общему выражению

$$\phi = \int_{\Omega} \frac{\sigma}{r} d\Omega + \int_v \frac{\zeta + \rho_0}{r} dv \quad (4)$$

для результирующего потенциала ϕ электростатического поля, создаваемого свободными электрическими зарядами [уравнение (2)], двумерной системой зарядов, распределенных на поверхности Ω с плотностью σ , и трехмерной системой связанных зарядов, распределенных в объеме v с плотностью ζ . Однако поверхностные заряды могут стабильно сохраняться только на границе с вакуумом, тогда как в любой реальной среде неизбежно достигается термодинамически равновесное состояние $\sigma = 0$. Следовательно, $P_n = 0$; $\zeta = -\nabla\mathbf{P}$. Тогда из (2)–(4) вытекает, что напряженность электрического поля в объеме диэлектрика определяется вектором

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} - 4\pi\mathbf{P}, \quad (5)$$

который удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \boldsymbol{\mathcal{E}} = 4\pi\rho, \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{\mathbf{E}}{\varepsilon}, \quad (7)$$

где $\rho = \varsigma + \rho_0$; ε – диэлектрическая проницаемость.

Энергия электростатического поля есть энергия взаимодействия зарядов, создающих это поле. Поэтому энергия электростатического поля $\mathbf{E}$ в свободном пространстве объемом υ равна

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{\upsilon} \varphi \rho_0 d\upsilon. \quad (8)$$

Воспользовавшись универсальным соотношением $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, уравнением Пуассона и известной из векторного анализа теоремой Грина, нетрудно получить следующее равенство:

$$\int_{\upsilon} [-4\pi\varphi \rho_0 + E^2] d\upsilon = \int_{\Omega} \left[\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} \right] d\Omega, \quad (9)$$

где ℓ – нормаль к поверхности Ω . С помощью известных приемов [16] можно показать, что поверхностный интеграл в правой части этого равенства пропорционален плотности двумерного заряда на поверхности Ω . Исходное соотношение (2) подразумевает отсутствие такого заряда, поэтому из (8) и (9) следует, что при наличии электростатического поля $\mathbf{E}$ в объеме υ свободного пространства сосредоточена энергия

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_{\upsilon} E^2 d\upsilon.$$

При внесении в поле $\mathbf{E}$ диэлектрика пространственное распределение напряженности в его объеме определится соотношениями (5) и (6). Это означает, что в формулах (8) и (9) величину ρ_0 следует заменить на ρ , а вектор $\mathbf{E}$ должен быть заменен вектором $\boldsymbol{\mathcal{E}}$. Благодаря тому, что эти замены суть аддитивные переопределения соответствующих величин, итоговое выражение для энергии электростатического поля в диэлектрике будет иметь вид, аналогичный вышеприведенному:

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_v E^2 d\upsilon.$$

Энергетическое состояние, характеризуемое этой величиной, возникает при электрической поляризации диэлектрика, т.е. при смещении его связанных зарядов под действием поля E . Следовательно, в результате воздействия электростатического поля внутренняя энергия U диэлектрика получает приращение («работа поляризации»)

$$\Delta_e U = U_e(E) - U_e(E).$$

С учетом (7) для 1 моль однородного диэлектрика будем иметь

$$\Delta_e U = VLE^2, \quad (10)$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2}, \quad (11)$$

V – молярный объем.

Магнитное поле, в отличие от электрического, создается только движущимися зарядами, т.е. электрическими токами. Согласно общепринятым представлениям, воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении молекулярных токов – движений заряда внутри ионов и молекул. Результатом такого упорядочения является намагничивание вещества, создаваемое суперпозицией его молекулярных токов.

Намагничивание характеризуется вектором намагничивания $\mathcal{M}$ – магнитным моментом единицы объема. По формальным признакам такой вектор аналогичен вектору поляризации P , однако эта аналогия – неполная. В отличие от электрической поляризации, намагничивание не сопровождается совершением работы. Поэтому термодинамический результат воздействия магнитного поля на вещество будет определяться величиной потенциальной функции системы молекулярных токов в магнитном поле.

Для произвольной системы токов такая функция выражается равенством [16]

$$U_m = -\frac{1}{8\pi} \int_v \mathcal{A} j d\upsilon, \quad (12)$$

где j – вектор плотности тока. Чтобы найти векторный потенциал поля молекулярных токов $\mathcal{A} = \int_v \frac{[\mathcal{M} \times r]}{r^3} d\upsilon$, воспользуемся тем, что

$$\frac{[\mathcal{M} \times r]}{r^3} = -[\mathcal{M} \times \nabla r^{-1}] = [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] - r^{-1}[\nabla \times \mathcal{M}],$$

$$\mathfrak{Z} \equiv \int_{\mathfrak{v}} [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] d\mathfrak{v} = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega. \quad (13)$$

Рассечем трехмерную область объема $\mathfrak{v}$ на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси OX , тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины $\mathfrak{Z}$ интегрирование по поверхности Ω интегрированием по боковым поверхностям этих слоев. Без ограничения общности можно считать, что вектор $\mathcal{M}$ сонаправлен координатной оси OZ . Тогда в выражениях для компонент вектора $\mathcal{N} = [\ell \times \mathcal{M}]$ будем иметь $\ell_x = 0$, $\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 0$, вследствие чего $\mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 0$.

В предельном случае бесконечно тонких плоскопараллельных слоев интегрирование по боковой поверхности слоя сведется к циркуляции вектора $r^{-1} \mathcal{N}$ по соответствующему замкнутому контуру. По теореме Стокса такая циркуляция равна потоку ротора этого вектора через поверхность, опирающуюся на контур. Непосредственное вычисление позволяет убедиться, что указанный поток тождественно равен нулю, т.е. $\mathfrak{Z} \equiv 0$. Тогда с учетом (13) будем иметь

$$\mathcal{A} = - \int_{\mathfrak{v}} \frac{[\nabla \times \mathcal{M}]}{r} d\mathfrak{v}.$$

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов определяется равенством

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathfrak{v}} \frac{\mathbf{j}}{r} d\mathfrak{v},$$

следовательно, вектор плотности молекулярных токов

$$\mathbf{j} = -4\pi [\nabla \times \mathcal{M}]. \quad (14)$$

С учетом (14) выражение (12) приобретает вид

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\mathfrak{v}} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) d\mathfrak{v}. \quad (15)$$

Примем во внимание соотношения

$$\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}] = \mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}] + \nabla[\mathcal{M} \times \mathcal{A}], \quad \mathbf{h} = [\nabla \times \mathcal{A}].$$

Применив теорему Гаусса для перехода от объемного интеграла к поверхностному, вместо (15) получим

$$U_m = \frac{1}{2} \int_v \mathcal{M} h dv + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega.$$

Во втором слагаемом данного равенства имеем выражение для потока вектора $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ через поверхность Ω . Величину этого потока легко определить, воспользовавшись тем, что в общем случае поток произвольного вектора $\mathbf{a}$

$$\int_{\Omega} a_n d\Omega = \int_{\Omega} a_x dydz + a_y dx dz + a_z dy dx.$$

Если, как и ранее, направить вектор $\mathcal{M}$ вдоль координатной оси OZ , то в такой системе координат вектор $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ будет располагаться в плоскости XY . Это означает, что $\int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega = 0$. Следовательно, воздействие магнитного поля напряженностью h на образец вещества объемом v изменяет его внутреннюю энергию U на величину

$$\Delta_m U = \frac{1}{2} \int_v \mathcal{M} h dv.$$

Для однородного вещества $\mathcal{M} = \chi h$, где χ – магнитная восприимчивость. Следовательно, для 1 моль вещества

$$\Delta_m U = \frac{\chi h^2 V}{2}. \quad (16)$$

Результаты и их обсуждение. Из (10) и (16) вытекает, что изотермические приращения молярной энтропии S , вызванные воздействиями электрического поля (Δ_e) и магнитного поля (Δ_m), выражаются равенствами

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}. \quad (17)$$

При этом давление p , отвечающее термодинамическому равновесию образца вещества, определяется равенством

$$p = p_o + p_e + p_m, \quad (18)$$

где

$$p_e = LE^2, \quad p_m = \frac{\chi h^2}{2}, \quad (19)$$

p_e – давление среды, окружающей образец вещества.

Из (18), (19) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = E^2 \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_E.$$

Величина $(\partial L/\partial T)_E$ определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ [см. (11)]. Подавляющее большинство технологически значимых реагентов не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, и температурная зависимость их диэлектрической проницаемости проявляется только при очень низких температурах. Для несегнетоэлектрических реагентов вне области сверхнизких температур $\epsilon \approx \text{const}$, $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = 0. \quad (20)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = -\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p,$$

равенство (20) будет выполнено, если $(\partial T/\partial E)_p = \infty$ либо $(\partial p/\partial E)_T = 0$.

Первая из указанных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p = \frac{T}{C_E} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \right] < \infty.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = 0. \quad (21)$$

В силу равенства

$$C_E = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E$$

где C_p – изобарная молярная теплоемкость) из (21) следует, что для несегнетоэлектрических веществ $C_E = C_p$. Аналогично доказывается, что для неферромагнитных веществ $C_h = C_p$.

Возвращаясь с учетом этого к исходным равенствам (1), с помощью (17) получаем

$$\Xi_e = -\frac{2VLE}{C_p}, \quad \Xi_m = -\frac{V\chi h}{C_p}. \quad (22)$$

Из (22) вытекает следующее.

Если напряженность электрического поля изменяется со временем t по закону $E(t)$, то к моменту $t = \tau$ температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_e(\tau) = -\frac{2VL}{C_p} \int_0^\tau E(t) \frac{dE}{dt} dt. \quad (23)$$

Если напряженность магнитного поля изменяется со временем по закону $h(t)$, то к моменту $t = \tau$ температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\tau) = -\frac{V\chi}{C_p} \int_0^\tau h(t) \frac{dh}{dt} dt. \quad (24)$$

Приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля*. Благодаря этому знаки величин ΔT_e и ΔT_m определяются направлением изменения напряженности поля: при нарастании напряженности $\Delta T_e < 0$, $\Delta T_m < 0$, а при ее убывании $\Delta T_e > 0$, $\Delta T_m > 0$.

Последний вывод имеет особое практическое значение, поскольку означает, что одно и то же техническое решение позволяет как активировать реагенты, так и дезактивировать их. Характер оказываемого воздействия на реакционную смесь будет определяться выбираемым по усмотрению экспериментатора направлением изменения напряженности приложенного поля, что значительно проще осуществить на

* Эффект влияния формы временной развертки электрического поля на интенсивность ЭКЭ экспериментально наблюдался в работе [17].

практике, нежели известный способ нетермического активирования-деактивирования химических реагентов [18].

Дополнительным преимуществом предложенного здесь способа нетермического активирования-деактивирования реагентов является возможность его применения к реакционным смесям с металлическими компонентами. Для металлов $\varepsilon = \infty$, $L = 0$, $\Xi_e = 0$. С учетом этого для нетермической активации-деактивации металлических компонентов следует либо использовать МКЭ, либо (при необходимости применения электрического поля) размещать металлические компоненты на диэлектрических подложках.

Заключение. На основании проведенного в работе термодинамического анализа электрокалорического и магнитокалорического эффектов предложено использовать эти эффекты для нетермической активации химических реагентов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые.

Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов, получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и внешними факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля, так что обращение направления изменения напряженности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры. Благодаря этому электрокалорический и магнитокалорический эффекты могут использоваться не только для активирования реагентов, но и для их деактивирования.

Список литературы

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications / ed. by H. Kingston & S. Haswell; American Chemical Society. – Washington, D.C., 1997. – 772 p.
2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry / ed. by N.E. Leadbeater. – CRC Press, Boca Raton, 2010. – 278 p.

3. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 327–340.
4. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения / Р.Р. Даминев, А.В. Бахонин, И.Р. Кузеев, И.Х. Бикбулатов, Д.Л. Рахманкулов, Н.С. Шулаев, Е.И. Бахонина // *Башкирский химический журнал*. – 2002. – Т. 9, № 1. – С. 57–62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898. – P. 215–218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle // *Nachrichten von der Königlich Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1902. – Bd. 314, № 9. – P. 94–114.
7. Архипов М.А. Описание и прогнозирование величины электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках // *Неорганические материалы*. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 823–826.
8. Флеров И.Н. Калорические эффекты в твердых телах и перспективы их практического использования // *Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий*. – 2008. – Вып. 1. – С. 41–63.
9. Митюк В.И., Говор Г.А., Будзински М. Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в монокристаллах MnAs // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 17–21.
10. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Изд-во МЭИ, 2010. – 256 с.
11. Physical chemistry: An advanced treatise / ed. by H. Eyring & W. Jost. – Vol. I: Thermodynamics. – N.Y.: Academic Press, 1971. – 684 p.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1936. – Vol. 155, № 884. – P. 49–70.
14. Чуев А.С. Полевые электромагнитные величины // *Законодательная и прикладная метрология*. – 2012. – № 3. – С. 71–75.
15. Чуев А.С. Магнитное поле // *Законодательная и прикладная метрология*. – 2012. – № 6. – С. 45–48.
16. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Физматлит, 2003. – 616 с.
17. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении электрического поля // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Т. 37, № 23. – С. 125–131.
18. Пат. 2334553 Рос. Федерация. Способ нетермического активирования-деактивирования химических реагентов / Шипунов Б.П., Стась И.Е. – Оpubл. 27.09.2008.

References

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications. Ed. by H. Kingston & S. Haswell. American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 772 p.
2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. Ed. N.E. Leadbeater. CRC Press, Boca Raton, 2010, 278 p.
3. Kubrakova I.V. Mikrovolnovoe izluchenie v analiticheskoi khimii: vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniia [Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application]. *Russian chemical review*, 2002, vol. 71, no 4, pp. 283-294.
4. Daminev R.R., Bakhonin A.V., Kuzeev I.R., Bikbulatov I.Kh., Rakhmankulov D.L., Shulaev N.S., Bakhonina E.I. Reaktor dlia provedeniia endotermicheskikh protsessov pod deistviem SVCh-izlucheniia [A reactor for endothermic processes in UHF-radiation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2002, vol. 9, no. 1, pp. 57-62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898, pp. 215-218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle. *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1902. – Bd. 314, no. 9, pp. 94-114.
7. Arkhipov M.A. Opisanie i prognozirovanie velichiny elektrokaloicheskogo efekta v segnetoelektrikakh [Describing and predicting electrocaloric effect in ferroelectrics]. *Neorganicheskie materialy*, 1995, vol. 31, no. 6, pp. 823–826.
8. Flerov I.N. Kaloricheskie efekty v tverdykh telakh i perspektivy ikh prakticheskogo ispol'zovaniia [Caloric effects in solids and the prospect of their application]. *Izvestiia Sankt-Peterburgskogo universiteta nizkotemperaturnykh i pishchevykh tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 41-63.
9. Mitiuk V.I., Govor G.A., Budzinski M. Fazovye perekhody i magnitokaloricheskie effekt v monokrystallakh MnAs [Phase transitions and magnetocaloric effect in single crystals MnAs]. *Neorganicheskie materialy*, 2013, vol. 49, no 1, pp. 17-21.
10. Sychev V.V. Differentsial'nye uravneniia termodinamiki. [Differential equations of thermodynamics]. Moscow, MEI, 2010, 256 p.
11. Physical chemistry: An advanced treatise. Ed. by H. Eyring & W. Jost. Vol. I: Thermodynamics. N.Y.: Academic Press, 1971, 684 p.
12. Landau L.D., Lifshits E.M. Elektrodinamika sploshnykh sred [Electrodynamics of continuous media]. Moscow, Nauka, 1982, 621 p.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1936, vol. 155, no. 884, pp. 49-70.
14. Chuev A.S. Polevye elektromagnitnye velichiny [Field electromagnetic quantities]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 3, pp. 71-75.
15. Chuev A.S. Magnitnoe pole [Magnetic field]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 6, pp. 45-48.
16. Tamm I.E. Osnovy teorii elektrichestva [The principles of electricity]. Moscow, FIZMATLIT, 2003, 616 p.
17. Starkov A.S., Pakhomov O.V., Starkov I.A. Parametricheskoe usilenie elektrokaloicheskogo efekta pri periodicheskom izmenenii elektricheskogo polia [Para-

metric amplification of electrocaloric effect at periodical changes of electric field]. *Pis'ma v ZhTF*, 2011, vol. 37, no 23, pp. 125-131.

18. Shipunov B.P., Stas' I.E. Sposob netermicheskogo aktivirovaniya-dezaktivirovaniya himicheskikh reagentov [A means of non-thermal activation-deactivation of reagents]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2334553 (2008).

Получено 11.07.2018

Об авторе

Шабловский Ярослав Олегович (Гомель, Белоруссия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ Гомельского государственного технического университета (246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

About the author

Yaroslav O. Shablovsky (Gomel, Republic of Belarus) – Ph.D. of Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher of the Scientific Department, Gomel State Technical University (48, October av., Gomel, 246746, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

**Условия публикации статей в журнале
«Вестник Пермского национального исследовательского
политехнического университета. Химическая технология
и биотехнология»**

1. Общие положения

- 1.1. Журнал «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология» является периодическим печатным научным рецензируемым журналом (ISSN 2224-9400). Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), свидетельство ПИ № ФС77-56521 от 26.12.2013 г. До 2012 г. журнал носил название «Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология».
- 1.2. Журнал выпускается Пермским национальным исследовательским политехническим университетом.
- 1.3. Журнал входит в проект «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).
- 1.4. Журнал выходит 4 раза в год. Установлены сроки выхода номеров:

Номер	Сроки приема статей	Сроки выхода номера
1	до 1 февраля	30 марта
2	до 1 мая	30 июня
3	до 1 августа	30 сентября
4	до 1 ноября	30 декабря

2. Требования к представляемым материалам

- 2.1. К опубликованию в журнале «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология» принимаются статьи (в том числе обзорного характера), ранее не публиковавшиеся и содержащие существенные результаты в области химической технологии и биотехнологии, в том числе по направлениям:
 - химическая технология неорганических веществ;
 - технология новых материалов, катализаторов и удобрений;
 - технология переработки нефти и газа;
 - биотехнология;
 - промышленная экология;
 - нанохимия;
 - процессы и аппараты химической технологии;

- автоматизация и управление химическими процессами;
- математическое моделирование химико-технологических процессов и систем.

- 2.2. Рукописи статей объемом до 15 страниц (для обзоров – до 30 страниц), подготовленные с помощью редактора текста Word for Windows 2003, направляются по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ПНИПУ, редакция журнала «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология». Электронный вариант статьи одновременно направляется на адрес (e-mail): sas@pstu.ru или chudinova.olga@rambler.ru.
- 2.3. Правила оформления статьи (см. образец на сайте <http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/>):

Заголовки:

название статьи: шрифт – Arial, полужирный; размер символов – 14, верхний регистр; подзаголовки (при наличии): шрифт – Arial, полужирный; размер символов – 12; выравнивание заголовка и подзаголовка – по центру.

Текст статьи:

шрифт – Times New Roman, размер символов – 12, выравнивание по ширине, межстрочный интервал – одинарный; выравнивание по ширине страницы; переносы желательно не использовать; поля страницы: левое – 3 см; правое – 2 см; верхнее – 2,5 см; нижнее – 2,5 см. Абзацный отступ 1,25 см.

Для набора формул используется редактор Equation 3.0, параметры: шрифт – Times New Roman Cyr; размер: 12 (обычный); параметры: шрифт – Times New Roman; размер: 12 (обычный); формулы размещать в центре, а их номера – у правого поля страницы. Тензорные и векторные величины набираются прямым полужирным шрифтом, русские и греческие символы – прямым шрифтом, латинские скалярные величины и индексы – наклонным. После формулы необходимо приводить обозначения всех не упоминавшихся ранее величин. Размерности единиц измерения должны соответствовать системе СИ.

Рисунки и таблицы, содержащиеся в статье, рекомендуются оформлять согласно следующим правилам:

- рисунки и таблицы помещаются внутри текста, в центре страницы;
- фотографии должны подаваться в электронном виде, сохраненные в одном из форматов хранения растрового изображения;
- рисунки должны быть подготовлены в векторных графических форматах;
- на рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

- 2.4. Библиографический список оформляется в соответствии с требованиями ГОСТа. Романоязычный список литературы обязателен. Обра-

зец оформления ссылок в романоязычном списке литературы приведен на сайте [http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/ requirements/](http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/).

- 2.5. Все статьи журнала «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология» подлежат обязательному рецензированию членами редколлегии и независимыми внешними экспертами. Авторы извещаются о результатах рецензирования.
- 2.6. В редколлегию должны быть представлены:
 - 2.6.1. Номер УДК в соответствии с классификатором (в заголовке статьи).
 - 2.6.2. Название статьи на русском и английском языках.
 - 2.6.3. Аннотация статьи (не менее 200 слов) на русском и английском языках.
 - 2.6.4. Ключевые слова статьи (до 10 слов) на русском и английском языках.
 - 2.6.5. Текст статьи, оформленный согласно требованиям (см. п. 2.3).
 - 2.6.6. Сведения об авторах (на русском и английском языках, форма приведена на сайте <http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/>).
 - 2.6.7. Сопроводительное письмо на имя главного редактора серии, подписанное руководителем организации, в которой работает автор.
 - 2.6.8. Акт экспертизы о возможности опубликования статьи в открытой печати.
- 2.7. Редакция кроме бумажного издания журнала организует формирование полнотекстовых электронных версий статей журнала, доступных на сайте журнала.

3. Рассмотрение материалов

- 3.1. Представленные в редколлегию материалы первоначально рассматриваются на предмет выполнения требований к оформлению и передаются для рецензирования. После одобрения материалов (или согласования различных вопросов с автором) редколлегия сообщает автору решение об опубликовании работ или направляет автору мотивированный отказ.
- 3.2. После издания номера журнала в течение месяца редколлегия высылает автору по указанному в сведениях об авторе адресу один экземпляр журнала.
- 3.3. Публикация статей осуществляется бесплатно.

Более подробную информацию можно получить на сайте журнала <http://vestnik.pstu.ru/biohim/> или по электронной почте sas@pstu.ru или katherin85@rambler.ru.

Научное издание

ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

BULLETIN OF THE PERM NATIONAL
RESEARCH POLYTECHNIC UNIVERSITY

**CHEMICAL TECHNOLOGY
AND BIOTECHNOLOGY**

№ 3

Редактор и корректор *Н.В. Бабинова*

Выход в свет 28.09.2018. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 10,64. Тираж 100 экз. Заказ № 189/2018.
Свободная цена

Отпечатано в типографии Издательства
Пермского национального исследовательского
политехнического университета.
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.