

На правах рукописи

ФАИЗОВ МУРАТ ХАМИТОВИЧ

**РАСШИРЕНИЕ РЕСУРСОВ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СМАЗОК И ПЫЛЕСВЯЗЫВАЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.17.07 - “Химия и технология топлив и специальных продуктов”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Уфа - 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Ольков Павел Леонтьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Нигматуллин Ришат Гаязович;
кандидат технических наук
Муллаянов Салават Фанузович.

Ведущая организация: ГУП “Институт нефтехимпереработки”

Защита состоится “_____” _____ 2003 года в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском
государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062,
Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского
государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан “_____” _____ 2003 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. При добыче полезных ископаемых открытым способом в зимний период происходит примерзание влажных сыпучих грузов (руда, каменный уголь, вскрышная порода и др.) к металлической поверхности транспортного оборудования, что приводит к снижению его производительности. В летний период на временных автодорогах в карьерах происходит интенсивное пылеобразование, что приводит к снижению скорости движения автотранспорта, интенсивному износу двигателей внутреннего сгорания и профессиональному заболеванию – пневмоканиозу.

Среди многочисленных способов профилактики и борьбы с примерзанием и пылеобразованием использование профилактических смазок (ПС) и пылесвязывающих веществ (ПСВ) является наиболее эффективным.

В России выполнено значительное количество работ по разработке профилактических смазок (Синянская Р.И., Сюняев З.И., Рогачёва О.И., Медведева В.Я. и др.) и пылесвязывающих веществ (Купин А.Н., Ольков П.Л., Зиновьев А.П., Назарова Н.Ю., Азнабаев Ш.Т. и др.) нефтяного происхождения. Однако на сегодня компоненты разработанных профилактических смазок и пылесвязывающих веществ являются дефицитными или по своим экологическим свойствам не отвечают современным требованиям.

В связи с этим разработка новых составов профилактических смазок и пылесвязывающих веществ из побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами является весьма актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в рамках единого заказа-наряда по тематическому плану НИР УГНТУ на 2000-2001 учебный год Министерства образования Российской Федерации, по плану работ, определённых Указом Президента Российской Федерации от 27.02.92 №197 “О неотложных мерах по стабилизации экономики, развитию социальной сферы и охране окружающей среды”.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Обоснование и разработка новых составов профилактических смазок с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами с

использованием низкозастывающей основы, представляющей собой концентрат парафинонафтеновых углеводородов и высокоароматизированных нефтяных фракций.

2. Определение оптимального компонентного состава пылесвязывающих веществ, полученных на базе побочных продуктов производства нефтяных масел.
3. Получение профилактических смазок и пылесвязывающих веществ непосредственно на установке висбрекинга с целью комплексного использования получаемых на ней дистиллятных фракций и остатка.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые для ПС дано определение защитных и смазывающих свойств, предложены методы их оценки. Защитные свойства оцениваются коэффициентом защиты K_3 , являющимся отношением прочности примерзания влажного сыпучего к металлической поверхности без профилактики к прочности примерзания с профилактикой. Смазывающие свойства профилактических смазок оцениваются кратностью использования одноразового покрытия $K_{и}$, при которой прочность примерзания увеличивается в два раза по сравнению с исходной. Коэффициент защиты разработанных профилактических смазок составляет 10-12, а кратность использования – 6-7, что обеспечивает надёжную защиту металлической поверхности от примерзания.
2. Установлено проявление правила уравнивания полярностей П.А.Ребиндера в смесях, состоящих из низкозастывающей основы и нефтяного остатка, заключающееся в том, что при увеличении в смеси концентрации парафинонафтеновых углеводородов адсорбция смолистых веществ на поверхность дисперсных частиц также повышается.
3. Установлено, что при формировании граничного слоя из объёма нефтяной фракции действуют те же закономерности (правило Гурвича Л.Г.), что и при адсорбционной очистке нефтяных фракций с использованием полярных адсорбентов. При этом с уменьшением концентрации в смеси ароматических

углеводородов адсорбция смолистых веществ на металлическую поверхность увеличивается.

4. Установлена зависимость степени набухания резины при её контакте с нефтегрунтом от природы избирательного растворителя, остающегося в экстракте (фенола или N-метилпирролидона). При этом присутствие в экстракте N-метилпирролидона способствует снижению степени набухания резины.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

1. Разработаны новые составы профилактических смазок с температурой застывания минус 60 °С, обладающие улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами. В качестве базовой фракции использованы абсорбент нефтяной и остаток разгонки олигомеров. В качестве адгезионного компонента рекомендуются экстракты селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов. Используемая низкозастывающая основа позволяет включать в состав профилактической смазки до 25-30 % масс. экстрактов.
2. Определён оптимальный состав пылесвязывающего вещества, получаемого на основе экстрактов селективной очистки и нефтяного остатка (асфальт деасфальтизации, остаток висбрекинга). Наилучшими эксплуатационными свойствами обладает пылесвязывающее вещество, состоящее из экстракта II масл. фр. (80 % масс.) и асфальта деасфальтизации (20 % масс.).
3. Разработана технология получения профилактических смазок и пылесвязывающих веществ на базе дистиллятных фракций и остатка висбрекинга. На основе флегмы (97 % масс.) и остатка висбрекинга (3 % масс.) можно получать профилактические смазки с температурой застывания минус 60 °С, на основе лёгкого вакуумного газойля висбрекинга (96 % масс.) и остатка висбрекинга (4 % масс.) – с температурой застывания минус 40 °С. Смесь, состоящая из тяжёлого вакуумного газойля висбрекинга (80 % масс.) и остатка висбрекинга (20 % масс.), отвечает требованиям, предъявляемым к пылесвязывающим веществам.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Втором Международном симпозиуме “Наука и технология углеводородных дисперсных систем” (г.Уфа, 2000); секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России “Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы” (г.Уфа, 2001); 53-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных УГНТУ “Нефтяные топлива и экология” (УГНТУ, 2002); XV Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. (РЕАКТИВ-2002)”; 54-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных УГНТУ “Нефтяные топлива и экология” (УГНТУ, 2003); IV Конгрессе нефтегазопромышленников России “Наука и образование в нефтегазовом комплексе. Наука - ТЭК” (г.Уфа, 2003).

ПУБЛИКАЦИИ. Содержание диссертации отражено в 9 опубликованных работах (3 статьи, 6 тезисов), получен 1 патент РФ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обоснованы актуальность работы, необходимость разработки новых составов ПС и ПСВ с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами и возможность использования процесса висбрекинга для получения новых профилактических смазок и пылесвязывающих веществ.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ приведён обзор научно-технической литературы по теме диссертации. Проведена сравнительная характеристика существующих методов борьбы и профилактики примерзания, пылеобразования, среди которых наиболее эффективным является применение профилактических смазок и пылесвязывающих веществ. Обобщены исследования по изучению низкотемпературных и смазывающих свойств профилактических смазок и пылесвязывающих веществ. Приведены варианты процесса висбрекинга и показано место данного процесса в технологической схеме современного НПЗ. На основе проведённого анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ дана краткая характеристика объектов и лабораторных методов исследования. В качестве маловязкой низкозастывающей основы были взяты абсорбент нефтяной и остаток разгонки олигомеров, в качестве высокоароматизированных компонентов взяты экстракты селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов, а также некоторые нефтяные остатки (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства объектов исследования

Наименование показателей	Абсорбент	Остаток разгонки олигомеров	Экстракт II масл.фр	Экстракт III масл.фр.	Экстракт IV масл.фр.	Экстракт остаточный	Асфальт деасфальтизации	Гудрон	Мазут М-100
Плотность, кг/м ³	790	807	938	965	995	1011	1220	999	971
Температура застывания, °С	- 65	- 65	2	9	12	26	38	32	27
Температура вспышки, °С	40	95	185	203	238	св. 250	334	267	112
Вязкость условная при 50 °С, °ВУ ₅₀	1,04	1,2	2,84	3,82	4,96	6,16	41,0 *	18 *	12 *
Фракционный состав, °С									
- Т _{н.к.}	158	233	340	370	390	440	387	358	238
- Т ₁₀	164	239	350	388	430	462			
- Т ₅₀	182	244	392	418	470	526			
- Т ₉₀	210	276	440	468	520	-			
- Т ₉₈	248	292	445	477	-	-			
- Выкипает до 500 °С, % об.	-	-	-	-	-	-	32	43	43
Групповой углеводородный состав, % масс.									
- Парафинонафтеновые	85	-	16,4	10,2	5,9	7,8	6,4	13,2	30,0
- ароматических моноциклических	15	-	77,3	81,9	85,9	81,5	61,7	67,4	57,0
- бициклических	15	-	22,3	17,9	12,9	8,5	6,8	18,2	9,4
- полициклических	-	-	20,0	30,0	35,0	25,0	9,8	39,7	16,2
- смолы	-	-	25,0	34,0	38,0	48,0	45,1	9,5	25,4
- асфальтены	-	-	6,3	7,9	8,2	10,7	26,4	15,8	15,5
- карбены, карбоиды	-	-	-	-	-	-	5,3	3,5	3,5
	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-

* - при 80 °С.

Исследование прочности образовавшихся связей при сцеплении частиц пылесвязывающего вещества в покрытии осуществлялось по устойчивости покрытия к гидромеханическому размыву.

Смачивающие свойства оценивались отношением объема пыли, подвергнувшегося смачиванию, к площади бюретки и времени смачивания.

Исследование защитных свойств осуществлялось по методике НИИОГРа. В ячейку размером 70*70*70 мм вставляется рабочая пластина, предварительно

промытая бензином и высушенная, обе стороны которой покрываются слоем исследуемой профилактической смазки. Порода равномерно слоем распределяется внутри формы по обе стороны пластины и уплотняется заданной нагрузкой при помощи ручного пресса. После этого форма с обеих сторон закрывается заслонками, излишки грунта срезаются и удаляются. Набитая ячейка устанавливается в морозильной камере при заданной температуре на 4 часа. По истечении этого времени ячейка вынимается из морозильной камеры и на специальном приспособлении производится сдвиг пластины, зафиксированное при этом усилие характеризует степень примерзания влажного дисперсного материала к металлической поверхности.

Все другие анализы осуществлялись по стандартным методикам.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена исследованию и обоснованию оптимального состава профилактических смазок против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности горно-транспортного оборудования с улучшенными экологическими свойствами.

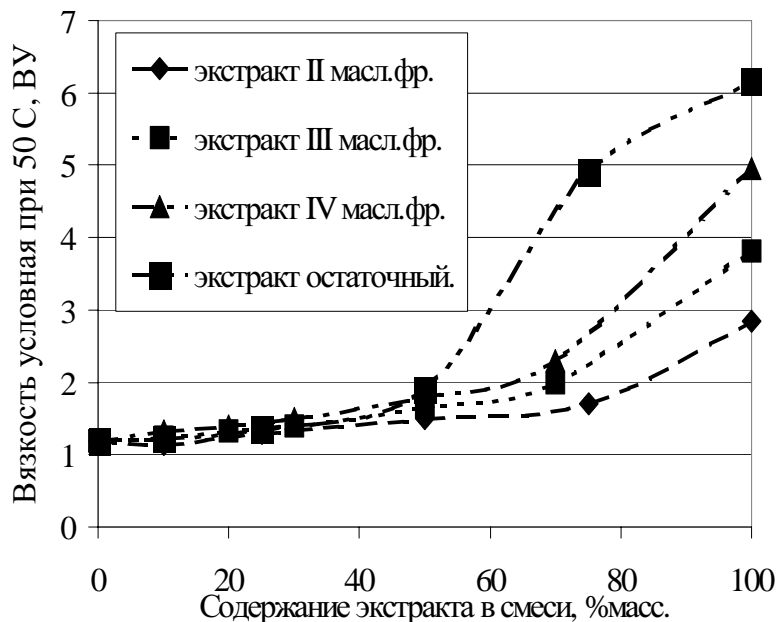


Рис. 1. Зависимость условной вязкости смеси остатка разгонки олигомеров с экстрактами

Были исследованы вязкостные свойства смесей экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов с остатком разгонки олигомеров (рис.1).

На графике видны два характерных участка: с медленным и быстрым увеличением вязкости смеси по мере увеличения содержания в ней экстракта.

При добавлении экстракта к низкозастывающей основе в ней наиболее легко растворяются парафинонафтенновые и моноциклические ароматические углеводороды, содержащиеся в экстракте. На наш взгляд, высокое содержание

парафинонафтеновых углеводородов в растворе будет способствовать ассоциации молекул полициклических углеводородов и смолистых веществ. Переход молекул полициклических углеводородов и смолистых веществ, обладающих наибольшей вязкостью, в ассоциаты заметно снизят их влияние на увеличение вязкости смеси.

При содержании экстракта выше 40 % масс. ассоциаты и ассоциативные образования будут связаны друг с другом во всём объёме жидкости. Это вызовет резкое увеличение вязкости смеси.

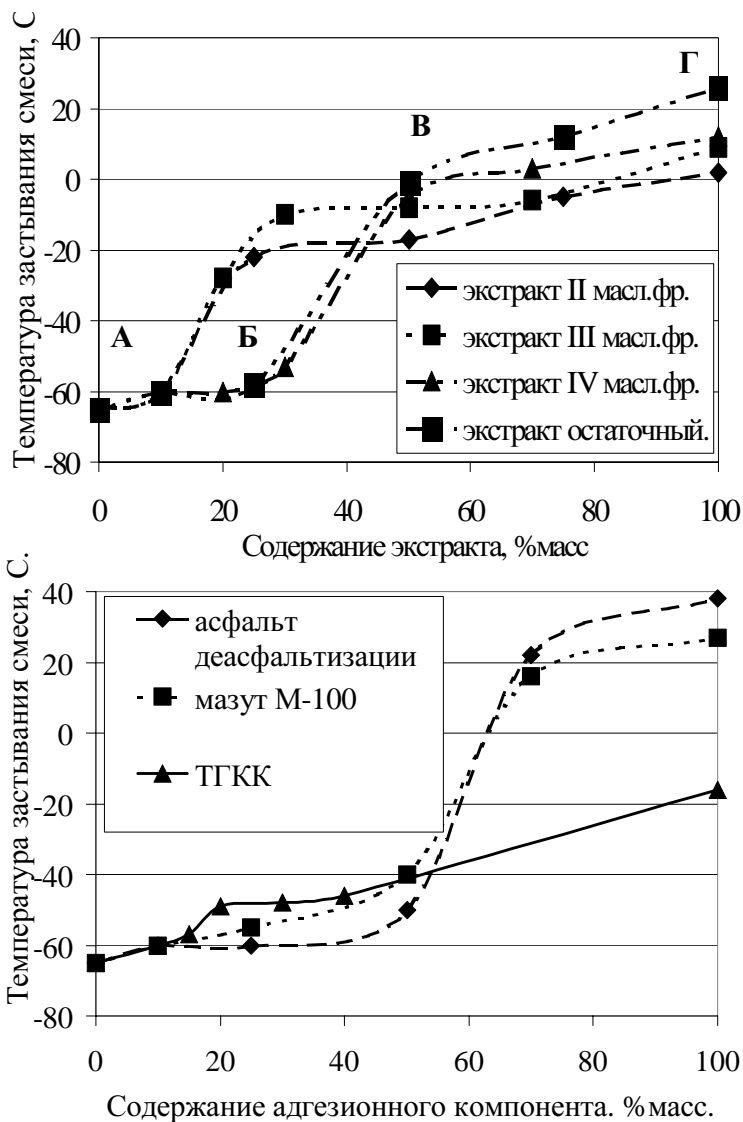


Рис. 2. Зависимость температуры застывания смеси остатка разгонки олигомеров с различными адгезионными компонентами

Зависимость температуры застывания смеси остатка разгонки олигомеров с экстрактами носит более сложный характер (рис. 2).

На кривых зависимости температуры застывания смесей от содержания в них экстракта можно выделить три участка: медленное повышение (А-Б), резкое повышение (Б-В) и монотонное повышение температуры застывания (В-Г).

Медленное повышение температуры застывания на участке А-Б, на наш взгляд, объясняется тем же характером межмолекулярного взаимодействия, о котором говорилось выше.

Резкое повышение температуры застывания на участке Б-В, с нашей точки зрения, объясняется появлением дисперсной фазы из кристаллов твёрдых углеводородов, содержащихся в экстрактах. При этом, чем выше содержание парафинонафтеновых углеводородов в экстракте, тем при меньшей концентрации экстракта в растворе начинается резкое повышение температуры застывания смеси. Повышение температуры застывания продолжается вплоть до полного блокирования появляющихся кристаллов на стадии зародышеобразования.

В смесях, соответствующих участку В-Г, происходит в основном вязкостное застывание. Несмотря на то, что в объёме жидкости присутствуют кристаллы твёрдых углеводородов, они остаются не связанными друг с другом и не оказывают поэтому существенного влияния на процесс потери подвижности смесей.

Существование области медленного повышения температуры застывания в смесях, содержащих нефтяные остатки, на наш взгляд, является результатом проявления правила уравнивания полярностей П.А.Ребиндера. При добавлении нефтяного остатка к остатку разгонки олигомеров разность полярностей между поверхностью твёрдых частиц (асфальтенов) и дисперсионной средой резко увеличивается. При этом произойдёт резкое увеличение адсорбции смолистых веществ на поверхность частиц дисперсной фазы, что приведёт к более медленному повышению температуры застывания.

При получении профилактических смазок по предлагаемой технологии предпочтительнее использовать экстракт IV масляной фракции или остаточный экстракт, так как их содержание может быть значительным (до 20 % масс. и более), что обеспечит высокую смазывающую способность.

Исследована зависимость защитных и смазывающих свойств от состава профилактических смазок. Защитные свойства профилактических смазок – это способность компонентов смазок образовывать на металлической поверхности гидрофобную плёнку, которая препятствует непосредственному контакту металлической поверхности с влажным сыпучим грузом, обеспечивая полную его выгрузку (рис. 3). Защитные свойства профилактической смазки могут

оцениваться прочностью примерзания (МПа) или коэффициентом защиты (K_3), который показывает, во сколько раз снижается прочность примерзания с

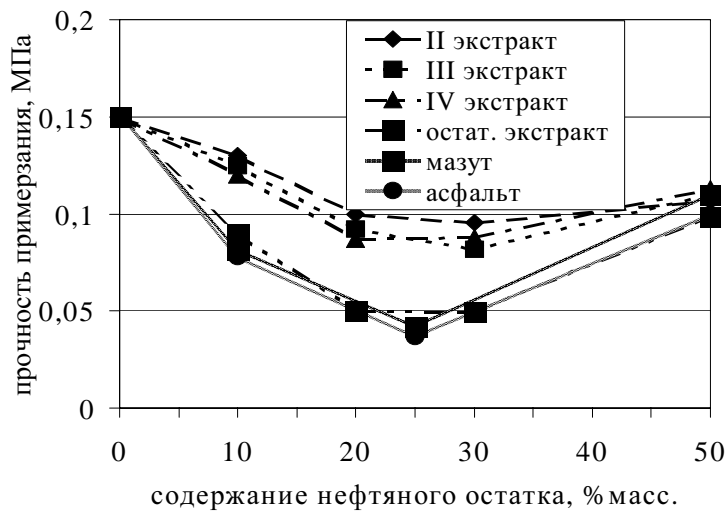


Рис.3. Зависимость прочности примерзания грунта к металлической поверхности с профилактической смазкой на основе остатка разгонки олигомеров ($b_{БП} = 2,0$ МПа)

профилактикой по сравнению с прочностью примерзания без профилактики.

$$K_3 = b_{БП} / b_{СП},$$

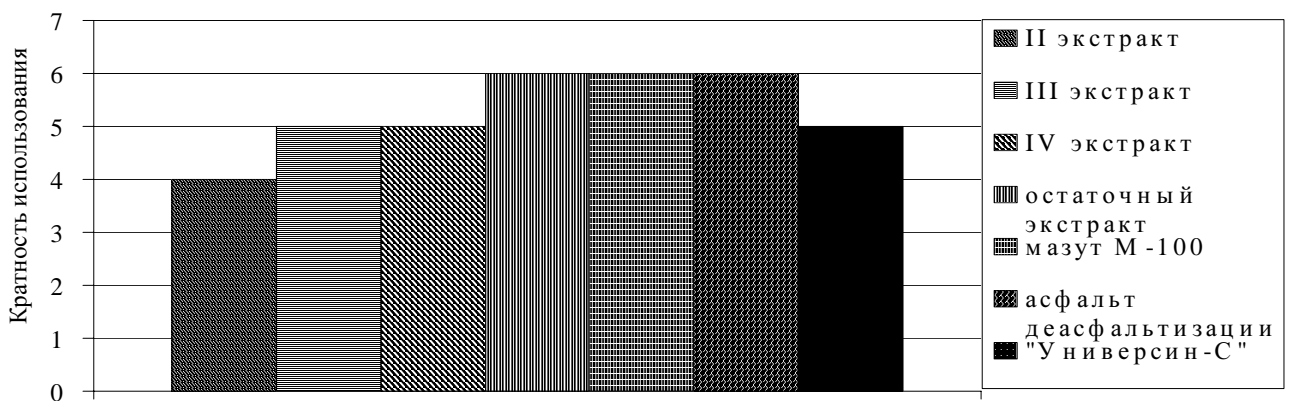
где $b_{БП}$ – прочность примерзания влажного сыпучего материала к металлической поверхности без профилактики;

$b_{СП}$ – то же с профилактикой.

Чем меньше прочность примерзания и выше коэффициент защиты, тем

лучше защитные (гидрофобные) свойства профилактической смазки.

Смазывающие свойства – это способность многократно защищать металлическую поверхность от примерзания к ней влажного сыпучего груза.



при влажности грунта 10 % масс. и температуре минус 27°C .

Рис. 4. Кратность использования профилактических смазок

Смазывающие свойства профилактических смазок оцениваются кратностью использования одноразового покрытия, при которой прочность примерзания увеличивается в 2 раза по сравнению с исходной. Смазывающие свойства определяют удельный расход смазки на единицу перевозимого груза (литр/тонну).

На рис.4 показана зависимость кратности использования смазки от природы адгезионного компонента. Для сравнения приводится кратность использования профилактической смазки “Универсин-С”. Во всех смазках содержание адгезионного компонента составляет 25 % масс. Из приведённых данных видно, что смазывающие свойства “Универсин-С” несколько ниже, чем у смазки, представляющей смесь остатка разгонки олигомеров (75 %) и остаточного экстракта (25 %), несмотря на то, что смазка “Универсин-С” содержит значительно больше смолисто-асфальтовых веществ.

Для объяснения такого различия было исследовано изменение состава граничного слоя, которое происходит в течение времени испытания образцов на многократное использование – 4 суток (табл. 2).

Таблица 2

Изменение состава граничного слоя ПС на металлической поверхности

Групповой углеводородный состав	Низкозастывающая основа (75%) + остаточный экстракт (25%)					Низкозастывающая основа (75%) + асфальт деасфальтизации (25%)					“Универсин-С” *				
	Продолжительность формирования граничного слоя, сутки														
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
1. Парафинонафтеновые	68,0	63,0	58,8	55,3	54,5	67,6	62,4	53,2	49,7	47,8	43,7	38,5	34,3	33,0	29,2
2. Ароматические в т.ч.	29,3	31,8	33,3	36,3	36,3	24,4	28,0	35,9	39,2	40,2	47,6	52,3	55,7	56,3	59,4
моноциклические	11,0	12,3	10,9	9,7	8,4	10,7	7,8	11,8	10,3	8,0	13,0	10,3	8,4	6,3	5,7
бициклические	6,3	7,1	10,3	12,4	10,3	2,5	5,3	5,9	8,4	8,4	12,6	17,8	20,5	24,8	26,3
полициклические	12,0	12,4	12,1	14,2	17,6	11,2	14,9	18,2	20,5	23,8	22,0	24,2	26,8	25,2	27,4
3. Смолы	2,7	5,2	7,9	8,4	9,2	6,6	8,2	9,5	9,6	10,4	6,0	6,5	7,3	7,9	8,5
4. Асфальтены	-	-	-	-	-	1,4	1,4	1,4	1,5	1,6	2,7	2,7	2,7	2,8	2,9

* - состав: ЛГЗК = 20 %; ЛГКК = 55 %; ОКО = 8 %; ДКО = 17 %.

Из полученных данных видно, что в процессе формирования граничного слоя проявляется правило Гурвича Л.Г., которое заключается в том, что с уменьшением содержания в растворе ароматических углеводородов скорость адсорбции смолистых веществ на полярную поверхность повышается. Этим и объясняется более быстрое увеличение содержания смолистых веществ в составе граничного слоя при его формировании из объёма исследуемых смазок.

Таблица 3
Содержание бенз- α -пирена в профилактических смазках

Компоненты	Содержание БП, мкг/кг	“Универсин-С”		Состав с экстрактом		Состав с асфальтом	
		Содержание, %	Доля БП*, мкг/кг	Содержание, %	Доля БП*, мкг/кг	Содержание, %	Доля БП*, мкг/кг
1. Лёгкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК)	9800	45,0	4410	-	-	-	-
2. Лёгкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК)	9800	30,0	2940	-	-	-	-
3. Крекинг-остаток остаточный (ОКО)	825000	10,0	82500	-	-	-	-
4. Крекинг-остаток дистиллятный (ДКО)	830000	15,0	124500	-	-	-	-
5. Абсорбент	40	-	-	75,0	30,0	75,0	30,0
6. Экстракт	1780	-	-	25,0	445,0	-	-
7. Асфальт	5000	-	-	-	-	25,0	1250

* - бенз- α -пирен.

Таблица 4
Содержание бенз- α -пирена в почве и воде в условиях эксперимента

Наименование продукта	Содержание бенз- α -пирена	
	Почва, мкг/кг	Вода, мкг/кг
Смесь низкозастывающей основы (75 %) и остаточного экстракта (25 %)	250-300	100-120
“Универсин-С”	3600	1000

* - данные получены на экспериментальных моделях.

Таблица 5
Физико-химические свойства профилактических смазок

Показатели	“Универсин-С”	Предлагаемые составы	
		1	2
1. Компонентный состав:			
- ЛГКК	45,0	-	-
- ЛГЗК	30,0	-	-
- ОКО	10,0	-	-
- ДКО	15,0	-	-
- Остаток разгонки олигомеров	-	75,0	75,0
- Экстракт остаточный	-	25,0	-
- Асфальт деасфальтизации	-	-	25,0
2. Плотность при 20 °С, кг/м ³	939,0	943,0	961,0
3. Вязкость условная при 50 °С, °ВУ	1,32	1,36	7,12
4. Температура застывания, °С	Минус 42 ⁰	Минус 60 ⁰	Минус 60 ⁰
5. Температура вспышки, °С	85	98	98
6. Групповой углеводородный состав, %масс:			
- парафинафтеновые	45,2	68,0	67,6
- ароматические	48,5	29,3	24,4
- смолы	3,5	2,7	6,6
- асфальтены	2,8	-	1,4
7. Коэффициент защиты, К _з	18	40	50
8. Кратность использования, К _и	5	6	6
9. Содержание бенз- α -пирена, мкг/кг	214350	475,0	1280,0

Экологические свойства разрабатываемых смазок оценивались на основании данных литературных источников (Серковская Г.С.), а также

полученных на экспериментальных моделях под руководством д-ра мед. наук заместителя директора Уфимского НИИ медицины труда и экологии человека Ибатуллиной Р.Б.

Данные, полученные на основании литературных источников (табл. 3) и экспериментально (табл. 4), показывают, что предлагаемые составы профилактических смазок по сравнению с известными (“Ниогрин”, “Северин”, “Универсин-С”) обладают более лучшими экологическими свойствами. В табл. 5 представлены физико-химические, эксплуатационные и экологические свойства лабораторных образцов разработанных профилактических смазок.

В ЧЕТВЁРТОЙ ГЛАВЕ исследованы низкотемпературные и вязкостные свойства пылесвязывающих веществ, представляющих собой бинарные смеси, состоящие из экстракта селективной очистки и нефтяного остатка.

В соответствии с техническими условиями температура застывания пылесвязывающих веществ летних не должна быть выше минус 5 °С. На рис. 5 представлена зависимость температуры застывания смеси от содержания в ней асфальта деасфальтизации. Зависимость носит сложный экстремальный

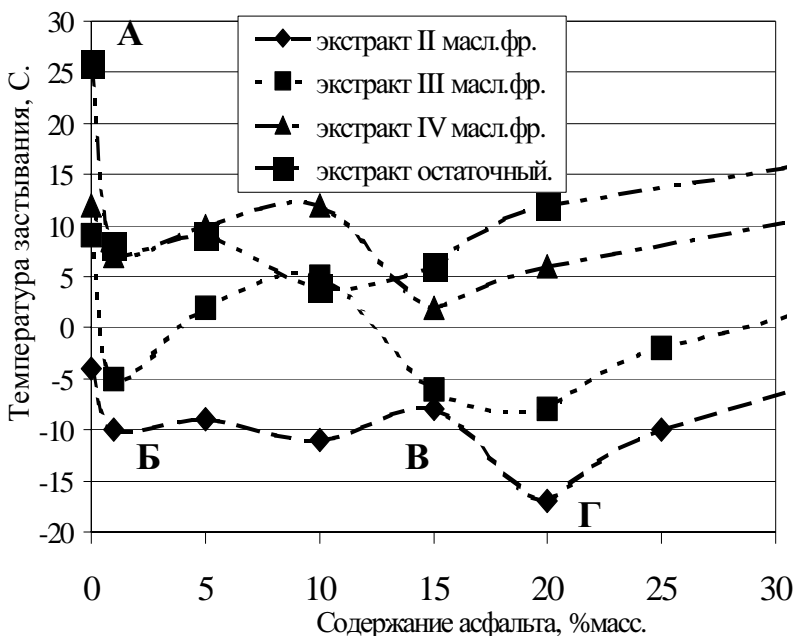


Рис. 5. Зависимость температуры застывания смеси асфальта с экстрактами

характер, так как асфальт деасфальтизации в исследуемых смесях выполняет роль не только вяжущего, но и депрессирующего компонента. При этом депрессирующими свойствами обладают смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), содержащиеся в асфальте.

Первая экстремальная точка Б соответствует оптимальной концентрации САВ, при которой происходит адсорбция последних на поверхности всех имеющихся в системе кристаллов твёрдых углеводородов. При концентрации

САВ выше оптимальной смолисто-асфальтеновые вещества образуют вторую дисперсную фазу, что и приводит к повышению температуры застывания.

В интервале концентраций САВ от точки В до точки Г происходит модификация кристаллов твёрдых углеводородов. При концентрации САВ, соответствующей точке Г, твёрдые углеводороды кристаллизуются с образованием сферолитов, что и вызывает повторное снижение температуры застывания смеси. Это согласуется с данными других авторов (Азнабаев Ш.Т.). Повторная депрессия температуры застывания соответствует содержанию 15-25 % масс. асфальта, что исключительно важно для ПСВ, так как с увеличением содержания асфальта пылесвязывающие свойства повышаются. С утяжелением экстракта низкотемпературные свойства смесей ухудшаются.

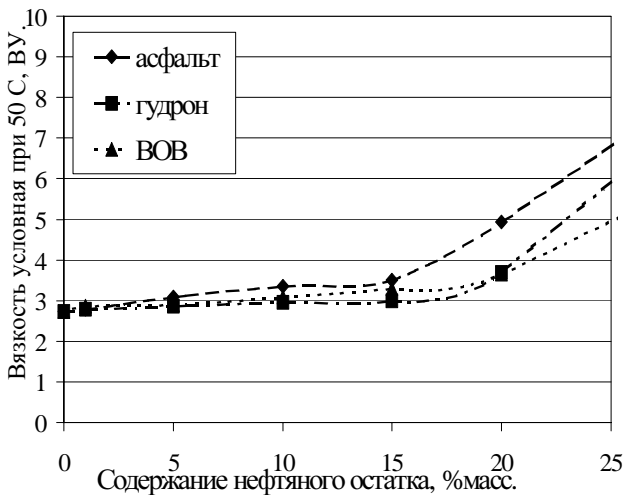


Рис. 6. Зависимость условной вязкости от содержания нефтяного остатка в экстракте II масл. фр.

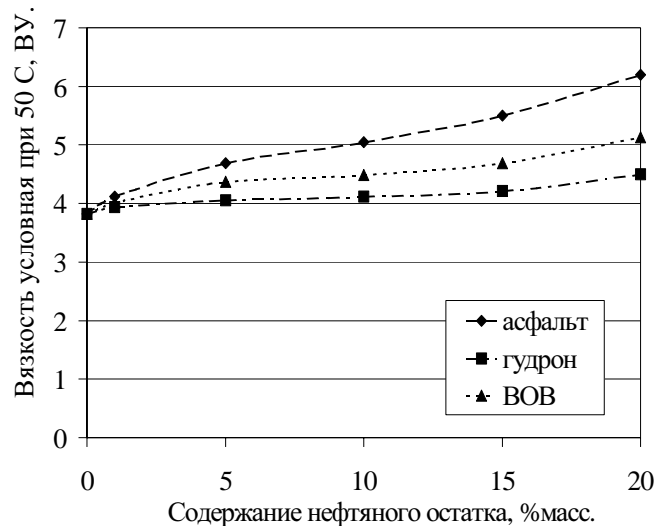


Рис. 7. Зависимость условной вязкости от содержания нефтяного остатка в экстракте III масл. фр.

Для получения ПСВ с требуемой температурой застывания использовать можно только экстракт II масляной фракции 300-400 °С и экстракт III масляной фракции 350-420 °С. Однако исследования вязкостных свойств смесей, содержащих указанные экстракты (рис. 6 и 7) показывают, что не все смеси, содержащие экстракт III масляной фракции, отвечают требованиям технических условий по вязкости (не более 5 ВУ при 50 °С).

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что из всех исследуемых смесей наиболее предпочтительной является смесь, состоящая из

экстракта II масляной фракции 300-400 °С и асфальта деасфальтизации. Указанная смесь обладает наилучшими низкотемпературными свойствами при содержании в ней 20 % масс. асфальта деасфальтизации. Кроме этого, оба компонента являются побочными продуктами производства нефтяных масел, что значительно облегчает организацию производства пылесвязывающих веществ непосредственно на маслоблоке.

Одним из недостатков пылесвязывающих веществ является то, что они вызывают набухание шин автомобилей. Заметное набухание шин автомобилей происходит в течение 2-4 суток после покрытия дороги пылесвязывающим веществом. Значительное набухание может снизить механическую прочность шин.

Таблица 6

Физико-химические свойства экстрактов II масл.фр. 300-400 °С

Наименование показателей	Экстракты	
	№1 (фенол)	№2 (N-МП)
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	920,0	928,0
2. Вязкость кинематическая при 50 °С, сст	9,7	10,5
3. Молекулярная масса	282,0	278,0
4. Содержание серы, % масс.	1,98	2,20
5. Групповой углеводородный состав, % масс.:		
- парафинафтеновые	38,0	28,5
- ароматические	55,8	65,5
в т.ч. моноциклические	3,5	5,0
бициклические	33,9	36,5
полициклические	18,4	24,0
- смолы	6,2	6,0

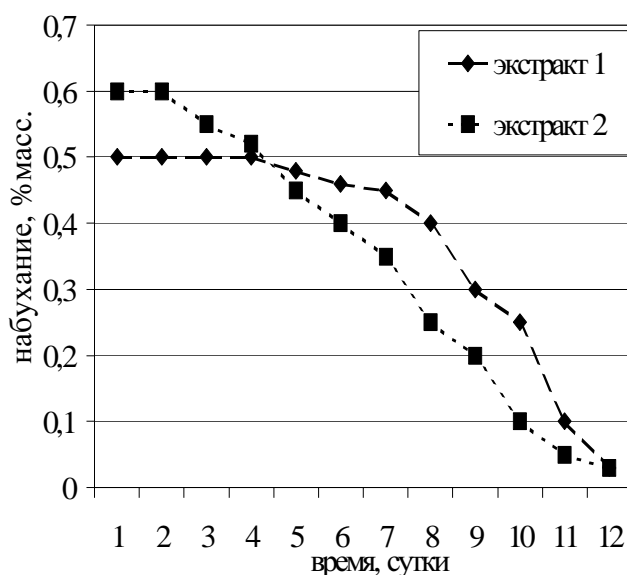


Рис. 8. Зависимость степени набухания резины от времени формирования дорожного покрытия (свойств резины)

Из полученных данных видно (рис. 8), что образец №2, полученный с использованием экстракта от очистки N-МП в первоначальный период вызывает большее набухание, чем образец №1. Это объясняется более высоким содержанием в экстракте №2 ароматических углеводородов, которые играют существенную роль в процессе набухания резины. Неожиданным

было более резкое снижение набухания резины при контакте нефтегрунта, содержащего экстракт от очистки N-МП.

Обнаруженный “эффект очистки” при контакте резины с нефтегрунтом, на наш взгляд, связан с природой и свойствами остающихся в экстрактах избирательных растворителей. Возможно, фенол, содержащийся в экстракте, играет роль ингибитора процесса окисления ПСВ, а N-МП – инициатора процесса окисления.

Таблица 7

Физико-химические и эксплуатационные свойства ПСВ

Наименование показателей	“Универсин-Л”	Лабораторный образец
1. Компонентный состав, % масс.		
- гудрон сернистой нефти	20,0	-
- экстракт II масляной фракции 300-400 °С	80,0	80,0
- асфальт деасфальтизации	-	20,0
2. Групповой углеводородный состав*, % масс.		
- Парафинонафтеновые	15,7	14,4
- Ароматические	75,3	74,0
- Смолы	8,3	10,5
- Асфальтены	0,7	1,1
3. Плотность при 20 °С, кг/м ³	950,0	994,0
4. Вязкость условная при 50 °С, °ВУ	3,8	4,9
5. Температура застывания, °С	-12	-12
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С	192,0	195,0
7. Содержание механических примесей, % масс.	0,18	0,26
8. Содержание воды, % масс.	Следы	Следы
9. Укрупнение частиц пыли (содержание фракций более 1 мм) при температуре 20 °С, % масс.	37,0	40,0
10. Скорость смачивания, мм/час	3,0	2,5

* - расчётный (на основании компонентного состава).

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ исследована возможность получения ПС и ПСВ непосредственно на установках висбрекинга, которые за последние годы внедряются в схему НПЗ. С установки висбрекинга ОАО “Ново-Уфимский НПЗ” были отобраны флегма, лёгкий вакуумный газойль (ЛВГ), тяжёлый вакуумный газойль (ТВГ), остаток висбрекинга (ОВб) и вакуумированный остаток висбрекинга (ВОВб). Основные показатели качества объектов исследования представлены в табл. 8.

Были исследованы низкотемпературные свойства бинарных смесей, состоящих из дистиллятной фракции и остатка (рис. 9 и 10). В смеси, содержащей тяжёлую флегму, депрессирующие свойства остатка практически

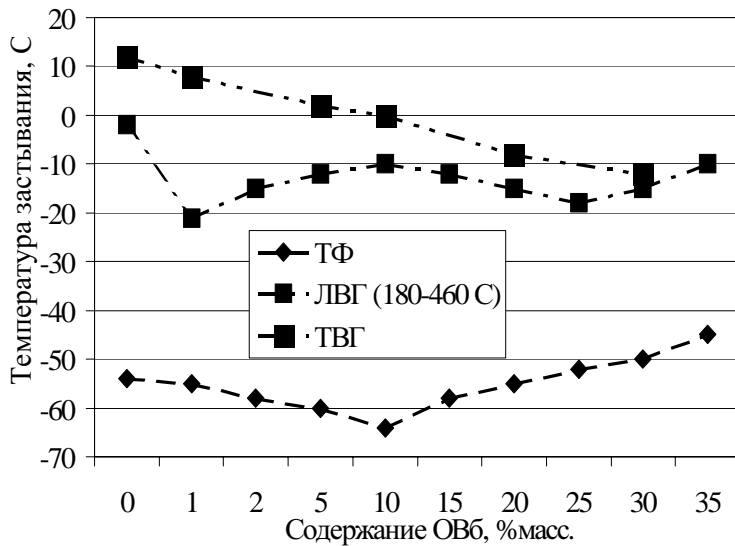


Рис. 9. Зависимость температуры застывания смесей продуктов висбрекинга от содержания остатка висбрекинга

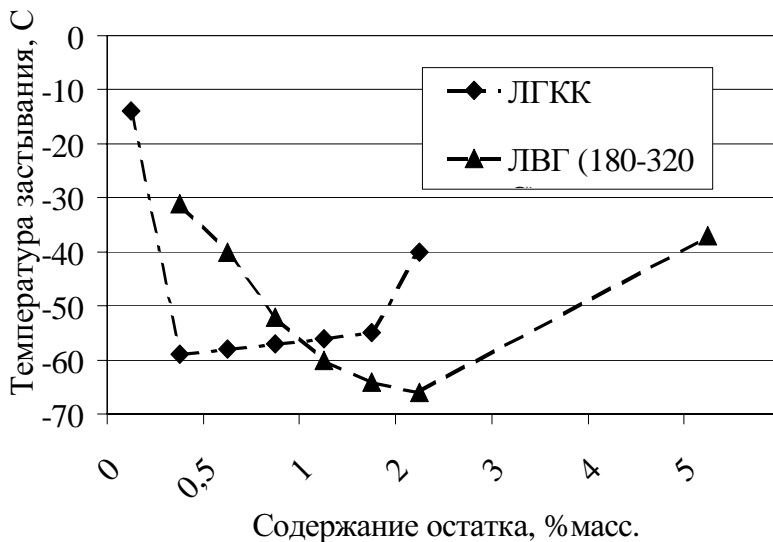


Рис. 10. Зависимость температуры застывания смеси ЛВГ с исходным и вакуумированным ОВБ

каталитического крекинга. В обоих случаях максимальная депрессия температуры застывания наблюдается при содержании в смеси 2 %масс остатка и составляет 35-38 °С.

Фракционный состав лёгкого газойля оказывает существенное влияние на низкотемпературные свойства смесей. С утяжелением фракционного состава ЛВГ (180-460 °С) температура застывания смесей повышается. При этом максимальная депрессия температуры застывания сдвигается в область более высоких концентраций остатка.

не проявляются, так как содержание твёрдых углеводородов во флегме не превышает 0,2-0,3 %масс. При получении профилактических смазок флегма висбрекинга (180-260 °С) может быть использована как низкозастывающая маловязкая основа в смеси с экстрактами селективной очистки.

Наилучшие депрессирующие свойства остатка висбрекинга проявляются в смеси с лёгким вакуумным газойлем (180-320 °С).

Приёмистость лёгкого вакуумного газойля 180-320 °С, полученного из остатка висбрекинга, такая же, что и лёгкого газойля

Таблица 8

Физико-химические свойства продуктов висбрекинга

Наименование показателей	Флегма		ЛВГ* В6	ЛВГВ6	ТВГВ6	Остаток висбрекинга		
	Исход- ная	Тяжё- лая*				Исход- ный	ВОВ6*	ВОВ6
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	818,6	840,8	877,0	921,0	980,0	993,3	999,5	1015,0
2. Вязкость условная при 50 °С, °ВУ	0,95	1,05	1,09	1,2	4,3	36**	38,5**	40,5**
3. Температура застывания, °С	-60	-54	-27	-2	12	11	17	25
4. Температура вспышки в закрытом (открытом) тигле, °С	35	82	90	94	(156)	(142)	(176)	(208)
5. Фракционный состав, °С								
- Т _{н.к.}	83	198	205	228	331	220	328	404
- Т ₁₀	142	208	218	274	398	349	416	490
- Т ₅₀	175	227	250	340	455	-	-	-
- Т ₉₀	223	249	298	450	480	-	-	-
- Т _{к.к.}	255	265	332	468	495	-	-	-
6. Групповой углеводородный состав, % масс								
- парафинафтеновые	-	58,3	52,7	45,0	32,5	19,7	13,4	12,5
- ароматические	-	41,2	43,8	46,0	50,5	50,0	52,6	51,0
- смолы	-	0,5	3,5	9,0	17,0	21,6	23,2	25,0
- асфальтены	-	-	-	-	-	8,7	10,8	11,5

* - получены на аппарате АРН-2;

** - при температуре 80 °С.

С использованием флегмы и ЛВГ (180-320 °С) на установке висбрекинга возможно получать профилактические смазки с температурой застывания минус 50 °С. При этом, несмотря на низкое содержание остатка висбрекинга в смазке, её защитные свойства остаются весьма значительными.

Исследована возможность получения пылесвязывающих веществ на основе тяжёлого вакуумного газойля и вакуумированного остатка висбрекинга. Лимитирующим показателем качества при этом является вязкость, в то время как низкотемпературные свойства смесей остаются удовлетворительными при содержании вакуумированного остатка в интервале 15-35 % масс. (рис. 9).

В табл. 9 представлены физико-химические и эксплуатационные свойства ПС и ПСВ.

Таблица 9

Физико-химические свойства профилактических смазок и пылесвязывающих веществ

Наименование показателей	“Северин-2”		“Универсин-Л”	
	ТУ 38 30160- 75	Лаборатор- ный образец	ТУ 38 3028-75	Лаборатор- ный образец
1. Компонентный состав, % масс.				
- ЛГКК	97,0	-	-	-
- Остаточный крекинг-остаток	1,5	-	-	-
- Дистиллятный крекинг-остаток	1,5	-	-	-
- Тяжёлая флегма	-	-	-	-
- ЛВГВ6 (180-320 °С)	-	97,0	-	-
- Остаток висбрекинга	-	3,0	-	-
- Вакуумированный остаток висбрекинга	-	-	-	80,0
- ТВГВ6	-	-	-	20,0
- Экстракт II м.ф. 300-400 °С	-	-	20,0	-
- Гудрон сернистой нефти	-	-	80,0	-
2. Групповой углеводородный состав*, % масс.				
- парафинонафтоновые	55,45	51,75	15,7	28,5
- ароматические	42,40	44,00	75,3	50,6
- смолы	1,80	4,00	8,3	18,6
- асфальтены	0,35	0,25	0,7	2,3
3. Плотность при 20 °С, кг/м ³	895,0	881,0	950,0	987,0
4. Вязкость условная при 50 °С, °ВУ	1,18	1,20	3,8	4,95
5. Температура застывания, °С	-53	-53	-12	-8
6. Температура вспышки в закрытом тигле, °С	85,0	92,0	192,0	198,0
7. Содержание механических примесей, % масс.	0,15	0,16	0,18	0,22
8. Содержание воды, % масс.	Следы	Следы	следы	Следы
9. Прочность примерзания глины (W=16 % масс) при температуре минус 20 °С, МПа	0,029	0,027	-	-
10. Укрупнение частиц пыли (содержание фракций более 1 мм) при температуре 20 °С, % масс.	-	-	37,0	41,0

* - расчётный (на основании компонентного состава).

Ожидаемый экономический эффект от применения лёгкого вакуумного газойля висбрекинга для получения профилактических смазок составляет 1,5 млн руб./год.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Дано определение защитных и смазывающих свойств профилактических смазок, предложены методы их оценки. Защитные свойства оцениваются коэффициентом защиты K_3 , являющимся отношением прочности примерзания без профилактики к прочности примерзания с профилактикой. Смазывающие свойства профилактических смазок оцениваются кратностью использования одноразового покрытия $K_{и}$, при которой прочность примерзания увеличивается в два раза по сравнению с исходной. Коэффициент защиты разработанных профилактических смазок составляет 10-12, а кратность использования – 6-7.
2. Установлено проявление правила уравнивания полярностей П.А.Ребиндера в смесях, состоящих из низкозастывающей основы и нефтяного остатка, заключающееся в том, что при увеличении в смеси концентрации парафино-нафтеновых углеводородов адсорбция смолистых веществ на поверхность дисперсных частиц также повышается.
3. Установлено, что при формировании граничного слоя из объёма нефтяной фракции действуют те же закономерности (правило Гурвича Л.Г.), что и при адсорбционной очистке нефтяных фракций с использованием полярных адсорбентов. При этом с уменьшением концентрации в смеси ароматических углеводородов адсорбция смолистых веществ на металлическую поверхность увеличивается.
4. Установлена зависимость степени набухания резины при её контакте с нефтегрунтом от природы избирательного растворителя, остающегося в экстракте (фенола или N-метилпирролидона). При этом присутствие в экстракте N-метилпирролидона способствует снижению степени набухания резины.
5. Разработаны новые составы профилактических смазок с температурой застывания минус 60 °С, обладающие улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами. В качестве базовой фракции использованы абсорбент нефтяной и остаток разгонки олигомеров. В качестве адгезионного компонента рекомендуются экстракты селективной очистки

масляных дистиллятов и деасфальтизаторов. Используемая низкозастывающая основа позволяет включать в состав профилактической смазки до 25-30 % масс экстрактов.

6. Определён оптимальный состав пылесвязывающего вещества, получаемого на основе экстрактов селективной очистки и нефтяного остатка (асфальт деасфальтизации, остаток висбрекинга). Наилучшими эксплуатационными свойствами обладает пылесвязывающее вещество, состоящее из экстракта II масл. фр. (80 % масс) и асфальта деасфальтизации (20 % масс).
7. Разработана технология получения профилактических смазок и пылесвязывающих веществ на базе дистиллятных фракций и остатка висбрекинга. На основе флегмы (97 % масс) и остатка висбрекинга (3 % масс) можно получать профилактические смазки с температурой застывания минус 60 °С, на основе лёгкого вакуумного газойля висбрекинга (96 % масс) и остатка висбрекинга (4 % масс) – с температурой застывания минус 40 °С. Смесь, состоящая из тяжёлого вакуумного газойля висбрекинга (80 % масс) и остатка висбрекинга (20 % масс), отвечает требованиям, предъявляемым к пылесвязывающим веществам.
8. Проведены испытания разработанной профилактической смазки и пылесвязывающего вещества в Свердловском областном государственном учреждении “Управление строительства автодорог” с положительными результатами и рекомендованы к внедрению; на ОАО “СОДА” с положительными результатами и рекомендованы к внедрению.
9. На основании материалов диссертации ТОО “Феркор” (г. Павлодар, Казахстан) принято решение о проектировании и строительстве установки висбрекинга мазута с целью получения разработанных автором профилактических смазок и пылесвязывающих веществ для горнодобывающих предприятий Казахстана.
10. Ожидаемый экономический эффект от использования продуктов висбрекинга для получения профилактических смазок и пылесвязывающих веществ составляет 1,5 млн руб./год.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Фаизов М.Х., Чанышев Ш.Т. Профилактические смазки с улучшенными экологическими свойствами // Наука и технология дисперсных углеводородных систем: Матер. Второго Междунар. симп. – Уфа, 2000. - С.38.
2. Фаизов М.Х., Левчук А. Н., Азнабаев Ш.Т. Расширение ресурсов сырья для производства профилактических смазок // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: матер. III Конгресса нефтегазопромышленников России. - Уфа, 2001. – С.63.
3. Глазкова Е.В., Фаизов М.Х., Азнабаев Ш.Т. Получение пылесвязывающих веществ на базе побочных продуктов производства нефтяных масел // Нефтяные топлива и экология: материалы 53-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных УГНТУ. – Уфа, 2002. – С.28.
4. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Сафаров Д.О., Нигматуллин В.Р., Чанышев Н.Т., Фаизов М.Х. Комплексная переработка маловязкого масляного дистиллята // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. - №3. – С. 32-33.
5. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Фаизов М.Х., Чанышев Н.Т. Профилактические смазки с улучшенными экологическими свойствами // Башкирский химический журнал.- 2002.- Т. 9.- № 3.- С. 19-22.
6. Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Фаизов М.Х. и др. Рациональное использование маловязких дистиллятов // Башкирский химический журнал.- 2002.- Т. 9.- №3.- С. 23-26.
7. Глазкова Е.В., Фаизов М.Х., Ольков П.Л. Расширение ресурсов сырья для производства экологически чистых пылесвязывающих и вяжущих материалов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2002): Матер. XV Междунар. науч.-техн. конф. – С.156-158.

8. Аминова Р.Р., Фаизов М.Х., Ольков П.Л. Новая технология получения профилактических смазок на базе продуктов висбрекинга // Нефтяные топлива и экология: Матер. 54-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных УГНТУ. - Уфа, 2003. – С.59.
9. Аминова Р.Р., Фаизов М.Х., Ольков П.Л. Новая технология получения профилактических смазок // Наука и образование в нефтегазовом комплексе. Наука – ТЭК: Матер. IV Конгресса нефтегазопромышленников России. - Уфа, 2003. – С.163.
10. Пат. № 2211236 РФ. Профилактическая смазка против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования / П.Л.Ольков, Ш.Т.Азнабаев, М.Х.Фаизов, Д.О.Сафаров, Т.В.Белова, М.Н.Рахимов, Ш.Ф.Валеев (РФ). – Заявл. 29.10.01; опубл. 27.08.03; Приоритет 29.10.01, бюлл. № 24.- С.14.