

● ISSN 2072-8158 ●



ВОДА:

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№2, 2023



г. Москва



Всероссийский научно-практический журнал «Вода: Химия и Экология» публикует оригинальные научные статьи и обзоры теоретического и практического характера, посвященные:

- ✓ органической химии;
- ✓ биологической химии;
- ✓ неорганической химии;
- ✓ процессов химической, мембранной технологии
- ✓ экологии;
- ✓ гидробиологии;
- ✓ исследованию новых перспективных материалов для химической и микробиологической очистки воды;
- ✓ технологическим инновациям в сфере промышленной и бытовой очистки вод;
- ✓ исследованиям в области гидробиологии;
- ✓ мониторингу водных объектов, экономике водной отрасли;
- ✓ обзору передовых российских и зарубежных разработок, существующих патентов и нормативной документации;
- ✓ чрезвычайным экологическим ситуациям;
- ✓ совершенствованию и разработке аналитических приборов;
- ✓ методическому и математическому обеспечению образования в области химии и экологии воды;

Миссия журнала: развитие фундаментальных и прикладных исследований в области химических, биологических наук и экологии, а также распространение оригинальных исследований в этих областях наук.

К публикации принимаются оригинальные исследования российских и зарубежных ученых, преподавателей, научных работников, аспирантов высших учебных заведений и научных организаций Российской Федерации, стран СНГ и дальнего зарубежья, ранее не опубликованные.

Настоящее издание включено в Перечень ведущих научных изданий, реферируемых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации.

Согласно паспорту Высшей аттестационной комиссии (ВАК) при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, журнал рекомендован для публикации результатов научных исследований, выполняющихся в рамках подготовки диссертационных работ по следующим специальностям:

- | | |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| ✓ 1.4.3. Органическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки), |
| ✓ 1.4.9. Биологическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (химические науки) |

Редакция журнала ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ в том числе принимает оригинальные научные труды, касающиеся сферы биологических наук и экологии.

Язык: Русский, английский **Количество статей в журнале:** до 15.

Количество выпусков в год: 12, Журналу присвоен ISSN, 2072-8158

Регистрация СМИ: серия ПИ № ФС 77 - 31640 10.04.2008

Ссылка РИНЦ - https://www.elibrary.ru/title_about.asp?id=28251

Журнал печатается в г. Москве

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Адрес: 127473, Москва г., 3-й Самотечный пер., д. 23, кв. 48, **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Типография и издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Каленский Александр Васильевич: Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения, чл корр РАН, один из ведущих преподавателей КемГУ, За многолетний плодотворный труд был награжден: почетными грамотами АКО, благодарностями ГОУ ВПО КемГУ, медалью «За веру и добро»

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Баренбойм Григорий Матвеевич: Д-р физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт водных проблем Российской академии наук» (Москва)

Данилов-Данильян Виктор Иванович: Доктор экономических наук, Российский учёный, экономист, эколог, гидролог, член-корреспондент РАН. Специалист в области экономики природопользования, экономико-математического моделирования, теории устойчивого развития, Институт водных проблем РАН (Москва)

Еременко Игорь Леонидович: Советский и Российский химик, доктор химических наук член-корреспондент РАН с 1997 года, академик РАН с 2006 года, лауреат Государственной премии Российской Федерации, институт общей и неорганической химии им. н.с. курнакова РАН (Москва)

Койфман Оскар Иосифович, Доктор химических наук, Российский химик, специалист в области синтеза, изучения физико-химических свойств и практического использования порфиринов, металлопорфиринов, их структурных аналогов и жидкокристаллических соединений, ректор Ивановского государственного химико-технологического университета, Ивановский государственный химико-технологический университет (Иваново)

Колесников Владимир Александрович: Доктор технических наук, Российский учёный в области промышленной электрохимии, безопасности и ресурсосбережения применительно к процессам обработки современных материалов, создания экологически безопасных, ресурсосберегающих процессов в гальванотехнике, переработке жидких техногенных отходов и водообработке, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Мухин Виктор Михайлович: Доктор технических наук, профессор по специальности «Экология», лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, заслуженный изобретатель РФ, Почетный эколог (МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЭКОЛОГИИ, БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДЫ), Почетный профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «Электростальское НПО «Неорганика» Ростеха (Москва)

Новоторцев Владимир Михайлович: Доктор химических наук, Советский и российский химик. Академик РАН. Научный руководитель и заведующий лабораторией магнитных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва)

Фролова Алла Константиновна, Советский и российский химик, доктор технических наук, МИРЭА-Российский технологический университет (Москва)

EDITOR-IN-CHIEF:

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, one of the leading teachers of KemSU, For many years of fruitful work was awarded: honorary diplomas of the AKO, commendations of the State Educational Institution of KemSU, the medal "For Faith and Kindness"

EDITORIAL BOARD:

Barenboim Grigory Matveyevich: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Danilov-Danilyan Viktor Ivanovich: Doctor of Economics, Russian scientist, economist, ecologist, hydrologist, corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. Specialist in the field of environmental economics, economic and mathematical modeling, theory of Sustainable Development, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Eremenko Igor Leonidovich: Soviet and Russian chemist, Doctor of Chemical Sciences Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences since 1997, Academician of the Russian Academy of Sciences since 2006, laureate of the State Prize of the Russian Federation, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Koifman Oskar Iosifovich, Doctor of Chemical Sciences, Russian chemist, specialist in the field of synthesis, study of physico-chemical properties and practical use of porphyrins, metalloporphyrins, their structural analogues and liquid crystal compounds, Rector of Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemical Technology (Ivanovo)

Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich: Doctor of Technical Sciences, Russian scientist in the field of industrial electrochemistry, safety and resource conservation in relation to the processes of processing modern materials, creating environmentally safe, resource-saving processes in electroplating, processing of liquid technogenic waste and water treatment, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (Moscow)

Mukhin Viktor Mikhailovich: Doctor of Technical Sciences, Professor in the specialty "Ecology", laureate of the prize of the Government of the Russian Federation in the field of science and technology, Honored Inventor of the Russian Federation, Honorary Ecologist (INTERNATIONAL ACADEMY of Sciences of Ecology, Human Safety AND NATURE), Honorary Professor of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of the Laboratory of Active coals, elastic sorbents and catalysts of Neorganika Rostec Moscow)

Novotortsev Vladimir Mikhailovich: Doctor of Chemical Sciences, Soviet and Russian chemist. Academician of the Russian Academy of Sciences. Scientific Supervisor and Head of the

Laboratory of Magnetic Materials, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Frolkova Alla Konstantinovna, *Soviet and Russian chemist, Doctor of Technical Sciences, MIREA-Russian Technological University (Moscow)*

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРА

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Голышева Анастасия Николаевна, Герцен Мария Михайловна.
СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К
АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ 10

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Заикин Никита Николаевич, Орехов Сергей Валерьевич, Тарлаковская Елена
Александровна.
IMPROVING THE ENERGY EFFICIENCY OF OPERATING A VACUUM GAS OIL
HYDROTREATER IN THE EURO-5 DIESEL FUEL PRODUCTION MODE 19

- Соколов Иван Владимирович, Рябова Татьяна Анатольевна, Тарлаковская Елена
Александровна. 30
ETHYLENE OXIDATION

- Шылбатыр Алтынай Айдоскызы, Жамидулла Айдос Мирамбекұлы, Хорошайло
Дмитрий Витальевич.
РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИЗАБОЙНУЮ ЗОНУ ПЛАСТА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ
ДЕБИТОВ СКВАЖИН 41

CONTENTS

BIOORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Golysheva Anastasia Nikolaevna, Herzen Maria Mikhailovna.
SORPTION CAPACITY OF HUMIC ACIDS IN RELATION TO ANIONIC SURFACTANTS 10

PROCESSES AND APPARATUSES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES (CHEMICAL SCIENCES)

- Zaikin Nikita Nikolaevich, Orekhov Sergey Valeryevich, Tarlakovskaya Elena Alexandrovna.
IMPROVING THE ENERGY EFFICIENCY OF OPERATING A VACUUM GAS OIL
HYDROTREATER IN THE EURO-5 DIESEL FUEL PRODUCTION MODE 19
- Sokolov Ivan Vladimirovich, Ryabova Tatiana Anatolievna, Tarlakovskaya Elena Alexandrovna.
ETHYLENE OXIDATION 30
- Shylbatyr Altynai Aydoskyzy, Zhamidulla Aidos Mirambekuly, Khoroshailo Dmitry Vitalievich.
DEVELOPMENT OF AN INHIBITOR OF ASPHALT, RESIN AND PARAFFIN DEPOSITS TO
INFLUENCE THE BOTTOMHOLE FORMATION ZONE IN ORDER TO INCREASE WELL
FLOW RATES 41

БИООРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 544.77

DOI 10.58551/20728158_2023_2_10

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Голышева А.Н., Герцен М.М.

Проведена комплексная работа по определению анионных поверхностно-активных веществ в сточных и природных водах, и дальнейшее определение связывающей способности гуминовых кислот относительно анионных поверхностно-активных веществ. Установлено, что применение гуминовых кислот для очистки воды от анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах неэффективно из-за высокого содержания, как и исследуемого токсиканта, так и других поллютантов, таких как тяжёлые металлы и других органических соединений, не относящихся к анионным поверхностно-активным веществам. Однако, для очистки природных вод применение сорбентов - гуминовых кислот перспективно: степень очистки достигает 85%, что является максимальным значением в проведённом исследовании. В работе описан механизм действия гуминовых кислот на анионные поверхностно-активные вещества.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, анионные ПАВ, стабилизирующая способность, сорбенты, сорбция.

В настоящее время актуальна проблема загрязнения природных и сточных вод токсикантами различного класса опасности, среди которых преимущественными являются анионные поверхностно-активные вещества [1]. Известно, что распространённые способы очистки акваторий от таких поллютантов – методы, основанные или имитирующие природные процессы самоочищения, такие как: сорбция, ионный обмен и флотация.

Однако, установки для проведения очистки дорогостоящи и не всегда приводят к полноценной очистке сточных вод даже после вторичного процесса очищения, тем самым увеличивая стоимость таких процессов. С экономической точки зрения, важно подбирать качественные и недорогие сорбенты, ведь частое использование фильтров требует не только их замены, но и замены используемого сорбента. Природные воды, сохранение чистоты которых является приоритетной экологической задачей, так же нуждаются в подходящем способе очищения, который не нарушал бы биоразнообразие природной среды. В качестве такого сорбента перспективно использовать гуминовые кислоты, безопасность и эффективность применения которых на природных объектах уже была исследована во многих работах [2-8].

Методика эксперимента

Гуминовые кислоты из торфов выделяли методом щелочной экстракции [2, 5, 8]. В работе были использованы поверхностные и низменные торфа тульской области. АПАВ (анионно-поверхностно активные вещества) определяли в 3 проба с металлургического завода с разных этапов очистки, в 1 пробе с механического завода, по 1 пробе с металлургического завода №2 и №3 и в 3 пробах, отобранных на разных участках р. Рогожня.

Для определения ПАВ традиционно используются гравиметрические, титрометрические, оптические и хроматографические методы, из которых современными и точными являются оптические и хроматографические.

В работе использовался экстракционно-флуориметрический метод определения АПАВ [9]. Нижняя граница определяемых содержаний в оптических методах на уровне 0,01 мг/дм³. Метод

работы заключался в следующем: приготовленные пробы для анализа экстрагировали хлороформом и определяли в них концентрацию АПАВ по интенсивности флуоресценции полученного экстракта. Рабочая длина волны для определения возбуждения флуоресценции – 430 нм, регистрация флуоресценции – 550 нм. Спектры флуоресценции регистрировали на флуориметре «Флюорат О2 – 3М» фирмы Люмекс (Россия). Растворы гуминовых кислот готовили по методикам [2, 5, 8]

Массовую концентрация C_1 мг/дм³ АПАВ в экстракте рассчитывают по формуле:

$$C_{1\text{изм}} = f (I_{1\text{изм}} - I_0) \quad (1)$$

Где f – градуировочный коэффициент (0,86)

$I_{1\text{изм}}$ – интенсивность флуоресценции экстракта пробы, измеренная прибором

I_0 – интенсивность флуоресценции экстракта холостой пробы, измеренная прибором

Массовую концентрацию АПАВ в пробе воды C_A мг/дм³ рассчитывают по формуле[9]:

$$C_A = C_{1\text{изм}} \cdot K_p \cdot K_э \quad (2)$$

Где C_1 – массовая концентрация АПАВ в экстракте

K_p – коэффициент разбавления пробы

$K_э$ – коэффициент концентрирования пробы при экстракции

В качестве объектов исследования сточной воды были взяты 3 образца воды на различных этапах очистки металлургического завода, 3 образца с СЭС. Схема технологической очистки сточных вод представлена на рисунке 1. Известно, что предельно допустимые концентрации в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для большинства АПАВ 0,5 мг/дм³.

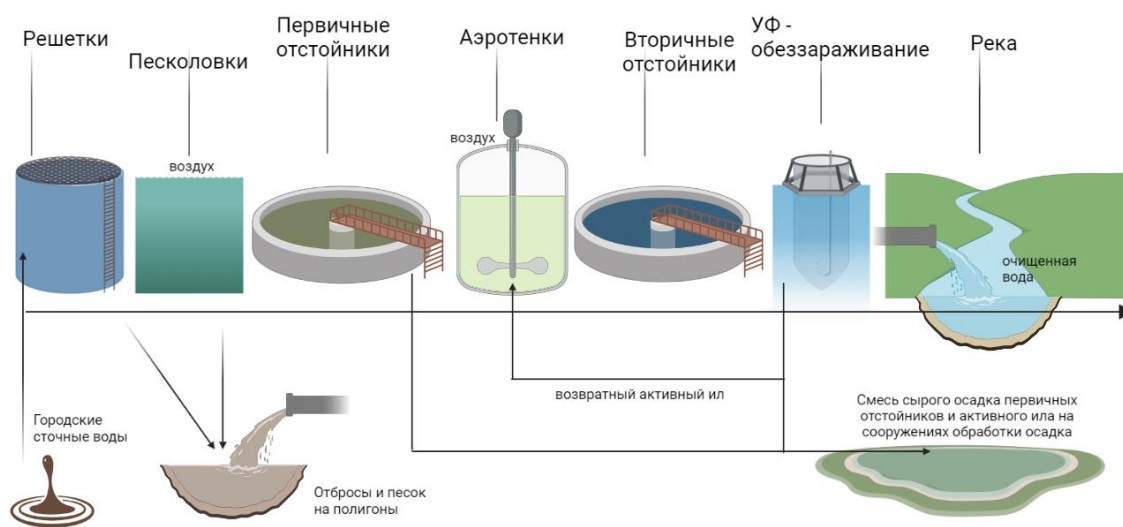


Рисунок 1. Схема технологической очистки сточных вод

Результаты определения содержания АПАВ в сточных водах металлургического завода на различных этапах очистки представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Содержание АПАВ в анализируемых пробах сточной воды с металлургического завода

Этапы очистки и места отбора	Концентрация, мг/дм ³
До песчанки	1,9 ± 0,4
После песчанки	1,0 ± 0,2
После вторичной очистки	0,5 ± 0,1

По данным таблицы 1. содержание АПАВ в образцах сточной воды до очистки превышает предельно допустимое значение в 3,8 раза, полученные значения содержания АПАВ после вторичной очистки также превышает предельно-допустимое значение в 2 раза, а образец воды в конце полной очистки соответствует значению предельно-допустимой концентрации АПАВ в сточной воде.

Результаты определения содержания АПАВ в образцах воды с СЭС представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Содержание АПАВ в анализируемых пробах воды

Образец	Концентрация, мг/дм ³
Проба с механического завода	1,8 ± 0,4
Металлургическое предприятие №2	2,0 ± 0,4
Металлургическое предприятие №3	1,5 ± 0,3

Содержание АПАВ в пробах сточной воды СЭС сильно превышает ПДК во всех исследуемых образцах. Проба воды с механического завода превышает предельно-допустимое значение в 3,6 раз, образец №2 в 4 раз, а образец №3 в 3 раза.

В качестве объекта природной природных вод была выбрана река Рогожня, прилегающая к важным объектам городской инфраструктуры. Результаты определения АПАВ в ней представлены в таблице 3. Отбор проб был проведён согласно методике ГОСТ [9]. Отбор исследуемых образцов проводился в трёх местах (рисунок 1).

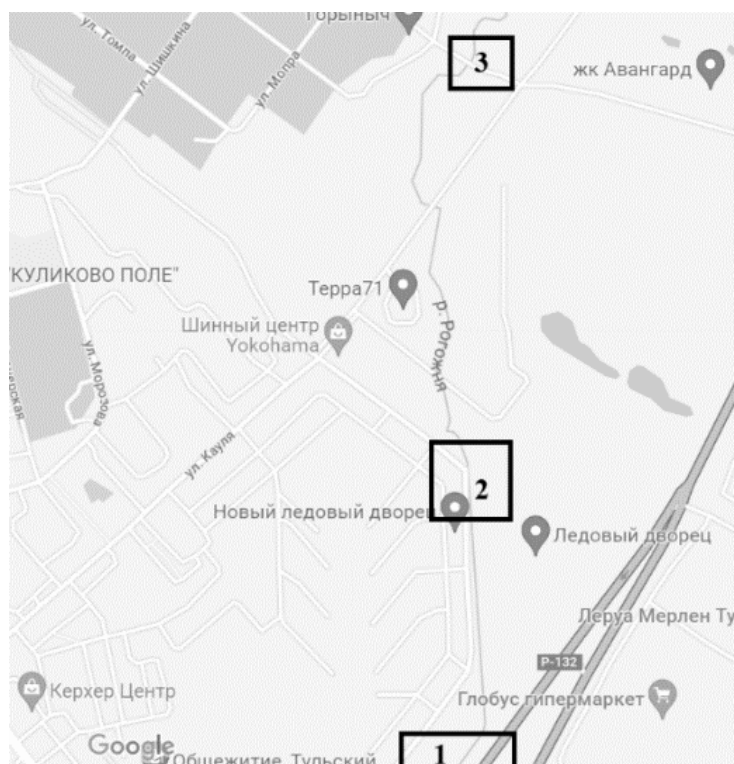


Рисунок 1. Карта места отбора проб

Выбор мест отбора проб был обоснован следующим: место 1 – основное место обитания русских подсадных уток, кроме того, данная точка ближе всего к выходу на трассу; место 2 – мостовая зона у входа в Ледовый дворец; место 3 – участок рядом с частным сектором.

Таблица 3.

Содержание АПАВ в анализируемых пробах воды, отобранных в реке Рогожня

Образец	Концентрация, мг/дм ³
Место 1	0,7 ± 0,4
Место 2	0,3 ± 0,2
Место 3	1,3 ± 0,1

По данным таблицы 3 содержание АПАВ в образцах воды превышает допустимое количество на 0,2 - 0,8 мг/дм³ в зависимости от места отбора проб.

Подобная корреляция в данных объясняется местом отбора, наибольшая концентрация ПАВ наблюдалась в месте хозяйственного использования: люди, живущие в частном секторе, могут мыть там машины. Такое загрязнение природных вод делает их непригодными для жизни рыб и водоплавающих птиц, кроме того, микроорганизмы гибнут в огромном количестве. Высокая концентрация ПАВ в воде несёт в себе критические нарушения в функционировании живых организмов, возникают химические и биологические эффекты, такие как: нарушение процессов дыхания, канцерогенез, мутации, существенные изменения в фотосинтезе, образование вторичных продуктов загрязнения после распада первичных, изменение pH среды, окисление солей железа в аэробных условиях с образованием гидроокиси железа [10, 11].

В качестве сорбентов от АПАВ использовали ГК из торфов СПТ и ЧНТ. Лучшее связывание происходило при концентрации 1,0 мг/дм³. Установлено, что связывание АПАВ с ГК зависит от продолжительности контакта. В работе связывание проводили в течение 2 часов. Это оптимальное время было установлено экспериментально.

Следующим этапом работы была оценка сорбирующих свойств используемых гуминовых кислот относительно друг друга. Для этого была определена степень очистки сточной воды, рассчитанная по формуле 3. Результаты представлены в таблицах 4-6.

$$\frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{очищ}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

$C_{\text{исх}}$ – содержание АПАВ в образце до очистки

$C_{\text{очищ}}$ – содержание АПАВ в образце после ее очистки ГК

Таблица 4.

Результаты очистки сточной воды с СЭС

Гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа					
Образцы	АПАВ в образцах	ПДК	Содержание АПАВ после очистки		Очистка, %
			ГК мг/дм ³	ПДК	
			Сгк 1,0 мг/дм ³		Сгк 1,0 мг/дм ³
Проба механического завода	1,8 ± 0,4	3,6 ПДК	1,52 ± 0,3	3 ПДК	16
Металлургическое предприятие №2	2,0 ± 0,4	4 ПДК	1,73 ± 0,3	3,5 ПДК	14
Металлургическое предприятие №3	1,5 ± 0,3	3 ПДК	1,24 ± 0,4	2,5 ПДК	17
Гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа					
Проба механического завода	1,8 ± 0,4	3,6 ПДК	1,41 ± 0,2	2,8 ПДК	22

Металлургическое предприятие №2	2,0 ± 0,4	4 ППДК	1,84 ± 0,1	3,7 ПДК	8
Металлургическое предприятие №3	1,5 ± 0,3	3 ПДК	1,24 ± 0,2	2,5 ПДК	17

По данным таблицы 4 установлено, что очищение образцов воды с СЭС ГК ЧНТ и СПТ не эффективно из-за концентраций АПАВ, сильно превышающих ПДК. Изменение ПДК при использовании обоих видов гуминовых кислот не привело к значительному снижению. Это объясняется механизмом действия гуминовых кислот на АПАВ (рисунок 2). При нехватки молекул ГК, имеющих в себе все свойства ПАВ, гуминовые кислоты не смогут связать все молекулы АПАВ. Однако, внесение большей концентрации гуминовых кислот в воду вызовет другие негативные воздействия на окружающую среду [7]. Кроме того, за связывание молекул АПАВ с гуминовыми кислотами происходит за счёт гидрофобного взаимодействия, из чего следует, что функциональный состав гуминовых кислот будет играть ключевую роль в процессе сорбции анионных ПАВ гуминовыми кислотами. Подтверждением данной теории является известный функциональный состав используемых гуминовых кислот, описанный в работе [8]. Кроме того, на сорбцию анионных ПАВ в сточных водах могут оказывать влияние другие находящиеся там экотоксиканты, так, например, в сточных водах одновременно загрязнёнными тяжёлыми металлами и АПАВ будет происходить их конкурентное взаимодействие с гуминовыми кислотами.

Таблица 5

Результаты очистки сточной воды с АО КМЭ

Гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа					
Образцы	АПАВ в образцах	ПДК	Содержание АПАВ после очистки ГК		Очистка, %
			Сгк 1,0 мг/дм ³	ПДК	
До песчанки	1,9±0,4	3,8 ПДК	1,6 ± 0,3	3 ПДК	18
После песчанки	1,0±0,2	2 ПДК	0,5 ± 0,1	ПДК	48
После вторичной очистки	0,5±0,1	ПДК	0,23 ± 0,1	ПДК	54
Гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа					
До песчанки	1,9±0,4	3,8 ПДК	1,5 ± 0,3	3 ПДК	21
После песчанки	1,0±0,2	2 ППДК	0,6 ± 0,1	ПДК	41
После вторичной очистки	0,5±0,1	1 ПДК	0,22 ± 0,1	ПДК	56

Результаты таблицы 5 подтверждают данные таблицы 4, большая сорбция анионных ПАВ происходит в местах с меньшим превышением ПДК. Однако, как уже было написано ранее, на сорбционную способность гуминовых кислот по отношению к АПАВ, содержащихся в сточных водах, оказывает влияние не только функциональный состав используемых ГК, но и другие поллютанты, находящиеся в воде, таким образом можно объяснить близкие данные разных торфов. При расчёте степени очистки образцов воды с СЭС установлено, что на последней стадии технологической обработки, где концентрация АПАВ равняется ПДК использование ГК для очистки воды от АПАВ эффективно. Процент очистки составляет 54 - 56 %.

Таблица 6.

Результаты связывающей способности гуминовых кислот по отношению к АПАВ в образцах воды с реки Рогожня

Гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа					
Образцы	АПАВ в образцах, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	Содержание АПАВ после очистки		Очистка, %
			Сгк 1,0 мг/дм ³	Превышение ПДК	
Место 1	0,7 ± 0,4	0,5	0,1 ± 0,2	Не превышает	85
Место 2	0,3 ± 0,2		0,1 ± 0,1	Не превышает	66
Место 3	1,3 ± 0,1		0,5 ± 0,21	Превышает	62
Гуминовые кислоты сфагнового переходного торфа					
Место 1	0,7 ± 0,4	0,5	0,2 ± 0,3	Не превышает	71
Место 2	0,3 ± 0,2		0,1 ± 0,1	Не превышает	66
Место 3	1,3 ± 0,1		0,7 ± 0,1	Превышает	46

По данным таблицы 6 содержание АПАВ в образцах воды превышает допустимое количество на 0,2 - 0,8 мг/дм³ в зависимости от места отбора проб. Использование ГК ЧНТ снизило содержание АПАВ на 62-85%, а ГК СПТ на 46-71. Превышение ПДК после использования гуминовых кислот в обоих случаях наблюдалась только в 3 пробе, где начальное содержание АПАВ было 1,3 ± 0,1 мг/дм³. Пробы воды, описанные в таблице 6, относятся к природным, в которых содержание поллютантов значительно ниже, чем в других образцах, используемых в работе, благодаря чему степень очистки смогла достичь 85%. Данные результаты обосновывают возможность применения гуминовых кислот для очистки природных вод от АПАВ.

Заключение

В результате проделанной работы было рассчитано содержание АПАВ до и после очистки исследуемых проб воды гуминовыми кислотами. Анализируемые образцы сточных вод превышали содержание анионно-поверхностно активных веществ от 2 до 4 раз, в зависимости от пробы. В природных пробах воды, взятых из реки Рогожня, превышение ПДК было в 2 анализируемых образцах. Проведенная очистка исследуемых образцов показала, что применение гуминовых кислот для очистки воды от АПАВ в сточных водах неэффективно из-за высокого содержания, как и исследуемого токсиканта, так и других поллютантов, таких как тяжёлые металлы и других органических соединений, не относящихся к АПАВ. Высокое содержание различных токсикантов создаёт конкурентные условия для сорбции АПАВ, тем самым снижая степень очистки. В природной анализируемой воде эта проблема была незначительна из-за её более чистого состава. В связи с этим установлено, что применение гуминовых кислот как сорбентов для очистки воды от АПАВ применимо только в случаях природных вод. Для более ясного представления о механизме действия гуминовых кислот на АПАВ был составлен механизм, представленный на рисунке 2.

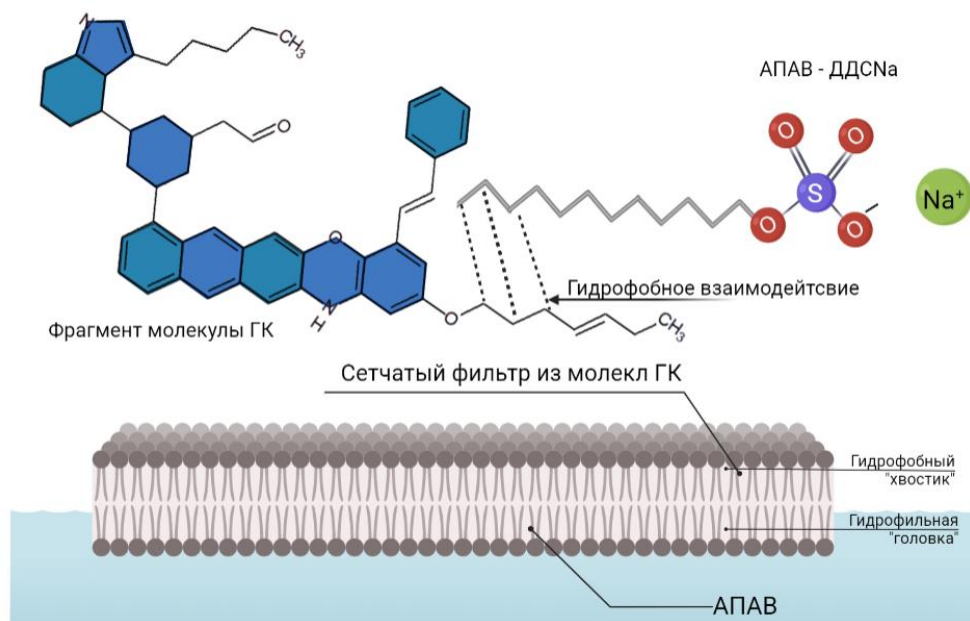


Рисунок 2. Механизм взаимодействия гуминовых кислот с АПАВ

Механизм действия гуминовых кислот на анионных ПАВ схож с действием на нефтепродукты, описанный в работе [2]. Гуминовые кислоты проявляют стабилизирующее действие по отношению к анионным ПАВ благодаря своей амфифильности и полифункциональному строению, обеспечивающему гидрофобное взаимодействие с гидрофобным «хвостиком» анионных ПАВ, тем самым создавая структурно-механический барьер относительно молекул ПАВ и «сетчатый фильтр» на поверхности воды.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Молочков М. М. Особенности организации и проведения экологического мониторинга на территории Новопортовского нефтегазоконденсатного месторождения //Теоретические и прикладные проблемы географической науки: демографический, социальный, правовой, экономический и экологический аспекты. – 2019. – С. 287-290.
2. Герцен М. М., Дмитриева Е. Д. способность гуминовых кислот торфов стабилизировать эмульсии нефти и нефтепродуктов //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – №. 3. – С. 103-111.
3. Скрипкина Т. С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов : дис. – Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук: 19.12. 18, Новосибирск, 2018.-124 с, 2018.
4. Пузырева В. М., Демичева Ю. Л. Гуминовые вещества как природные сорбенты //Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2010. – №. 2. – С. 22-25.
5. Дмитриева Е. Д., Герцен М. М. Влияние гуминовых кислот на состояние капель нефтепродуктов в присутствии микроорганизмов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus* //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – №. 2. – С. 69-79.
6. Заварзина А. Г. и др. Сравнение свойств препаратов гуминовых кислот, выделенных из почв щелочной экстракцией в присутствии и отсутствии кислорода //Почвоведение. – 2019. – №. 8. – С. 910-922.
7. Пузырева В. М., Демичева Ю. Л. Гуминовые вещества как природные сорбенты //Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2010. – №. 2. – С. 22-25.
8. Дмитриева Е. и др. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфов Тульской области //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – №. 1. – С. 134-146.

9. ГОСТ 3185-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ

10. Мазитова А. И. Проведение инженерно-экологических изысканий для оценки накопленного вреда окружающей среде //Инженерно-экологические изыскания-нормативно-правовая база, современные методы и оборудование. – 2020. – С. 27-33.

11. Ермолина Е. А., Поярков Ю. А. Влияние синтетических моющих средств на окружающую среду //Посвящается 90-летию кафедры химии Вятского государственного гуманитарного университета. – С. 123.

12. Игнатьева М. Н., Литвинова А. А. Накопленный экологический ущерб: Российский опыт решения проблемы //Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов. – 2018. – С. 68-43.

SORPTION CAPACITY OF HUMIC ACIDS IN RELATION TO ANIONIC SURFACTANTS

Golysheva A.N., Gertsen M.M.

Comprehensive work has been carried out to determine anionic surfactants in wastewater and natural waters, and further determination of the binding capacity of humic acids relative to anionic surfactants. It has been established that the use of humic acids for water purification from anionic surfactants in wastewater is ineffective due to the high content of both the studied toxicant and other pollutants, such as heavy metals and other organic compounds not related to anionic surfactants. However, for the purification of natural waters, the use of sorbents - humic acids is promising: the degree of purification reaches 85%, which is the maximum value in the conducted study. The paper describes the mechanism of action of humic acids on anionic surfactants.

Keywords: humic acids, anionic surfactants, stabilizing ability, degree of binding, fluometric method

Сведения об авторах:

Гольшева Анастасия Николаевна

Младший научный сотрудник лаборатории ХимКВБиОС,
магистрант кафедры химии Естественнонаучного института,
Тульский государственный университет
E-mail: nastyagolysheva2000@yandex.r

Герцен Мария Михайловна

Младший научный сотрудник лаборатории биологически активных соединений
и биокомпозигов, Тульский государственный университет
E-mail: mani.gertsen@gmail.com

**ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

IMPROVING THE ENERGY EFFICIENCY OF OPERATING A VACUUM GAS OIL HYDROTREATER IN THE EURO-5 DIESEL FUEL PRODUCTION MODE

Zaikin N. N., Orekhov S. V., Tarlakovskaya E. A.

The objective of the proposed development is to increase the energy efficiency of the operation of the vacuum gas oil hydrotreatment (OVGH) unit in the Euro 5 diesel fuel (DF) production mode. This occurs due to the impact through the advanced control system (ACS) of technological parameters on the flash point of diesel fuel in the direction of reducing its available quality margin, in particular, by reducing the consumption of water vapor.

The relevance of the task is to be justified by the hydrotreatment process in a heterogeneous environment at high temperatures of 360-420°C, which requires significant energy consumption for preheating the gas mixture.

Results confirmed experimentally:

- Automated control of the flash point of DF Euro-5 made it possible to reduce the total consumption of water vapor at the OVGH by 20-25% (by 2.2-2.4 tons/hour).

- Reducing the total consumption of water vapor for the fractionation of OVGH products allows reducing the energy intensity index of the installation by 4-5%.

- On an annualized basis, the economic effect of water vapor savings is over 8.9 million rubles.

Keywords: *hydrotreating, diesel fuel, optimization, energy saving, automation, virtual sensor, implementation, regulation.*

The relevance of the work. The oil refining industry is a major consumer of energy, where energy costs can be up to 25% of the cost of production. The efficiency and rationality of their use in oil refining processes is largely determined by the efficiency of the refinery's process equipment. However, the technical level of most refineries lags behind the world average in terms of product quality, safety and production automation.

Existing plants are being reconstructed to meet modern requirements. Nowadays plants were designed and built at a time of much cheaper energy than now, so it is urgent to provide measures to save it. Therefore, one of the priority areas for improving the energy saving efficiency of oil refineries is to increase the use of secondary fuel and energy resources and optimize the operating modes of process units.

The hydrotreatment process is carried out in a heterogeneous environment at high temperatures of 360-420 °C, which requires significant energy consumption for preheating the gas mixture. As a result, hydrotreatment units are one of the most energy-intensive technological facilities of the enterprise. Therefore, increasing the energy efficiency of the operation of these technological facilities is one of the key tasks of the enterprise. First of all, optimization should be aimed at reducing the margin for product quality. [2]

In the structure of the company, the vacuum gas oil hydrotreatment unit (OVGH) occupies one of the key positions and is designed to prepare the feedstock of the catalytic cracking unit 1. A by-product, but no less valuable product of the unit is the diesel fraction, depending on the required sulfur content in which the unit is operated in 2 modes – mode of production of summer bunkering fuel (SBF)

and diesel fuel (DF) Euro-5. It was noted that when the unit is operating in the Euro-5 diesel fuel mode, diesel fuel is produced with a flash point of about 85-90 ° C, although according to the specification for commercial diesel fuel of the Grade C standard, 62-65 ° C is sufficient. A decrease in the quality margin for this indicator can be achieved by reducing the consumption of water vapor. Taking into account that the share of thermal energy supplied with water vapor in the consumption structure of the installation is more than 25%, a significant reduction in the energy consumption of the installation should be expected. [4]

The aim of the work is increasing the energy efficiency of the operation of the fractionation section during the operation of the OVGH in the Euro-5 DF production mode

Experimental part.

The vacuum gas oil hydrotreating unit is designed to remove heteroatoms from the mixed fraction of vacuum gas oil: sulfur, nitrogen and oxygen.

The process is catalytic and proceeds in a hydrogen-containing gas environment, at a temperature of 360-420 ° C, a hydrogen partial pressure of 2.5-5.5 megapascals, based on the hydrogenation reaction, as a result of which organic compounds of sulfur, oxygen and nitrogen are converted into hydrocarbons with the formation of hydrogen sulfide, ammonia and water.

Simultaneously with the hydrogenation reaction in the hydrotreatment process, isomerization reactions of paraffinic and naphthenic hydrocarbons, saturation reactions of unsaturated and aromatic hydrocarbons, as well as removal of metals contained in the form of organometallic compounds occur.

The main product of the installation is hydrotreated vacuum gas oil with a sulfur content of no more than 200 ppm and nitrogen no more than 400 ppm. A valuable by-product of the plant is the diesel fraction. The value of this fuel is due to the rapid growth in the number of cars equipped with diesel engines. The rapid growth in the number of diesel cars is observed in Europe, which is greatly facilitated by the greater efficiency of a diesel engine compared to gasoline.

Depending on the sulfur content in the diesel fraction, the OVGH is operated in two modes - SBF and Euro-5 DF (Table 1).

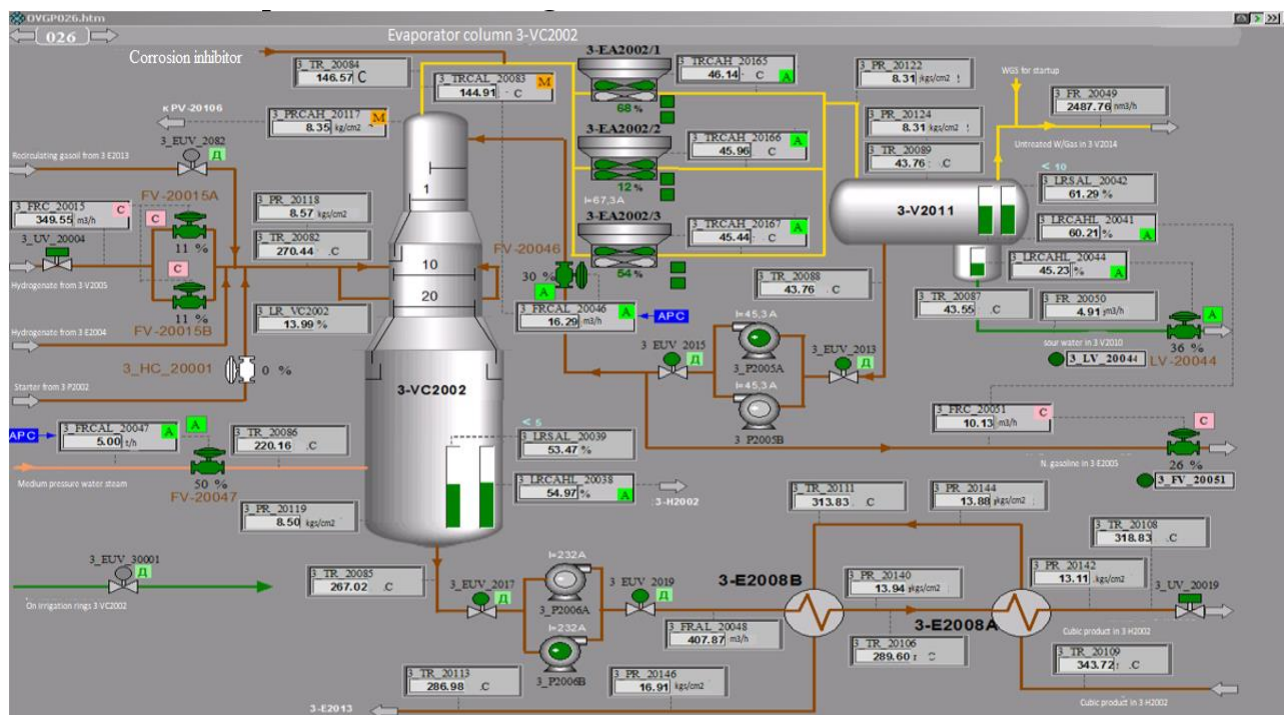
Table 1

Installation parameters for the production of various diesel fuel components

parameter	diesel fuel EURO GOST P 52368-2005	TBL STO 00044434-031-2014
End boiling point of gasoline	lower limit -145 °C upper limit-150 °C	Lower limit -165 °C Upper limit -175 °C
Boiling point 90%	Not established	Lower limit -363 °C Upper limit -366 °C
Steam consumption in the cube of the column 3-VC2002	4 t/h	4 t/h
Steam consumption in the cube of the column 3-VC2004	5,8	5,8
Sulfur content in the component	No more than 10 ppm	Not established

The installation also produces other by-products: a fraction of heavy and light gasoline.

Here is a brief description of the technological scheme of the OVGH fractionation section. The stripping column 3-VC2002 is shown in Picture 1.



Picture 1. Stripping column 3-VC2002 [1]

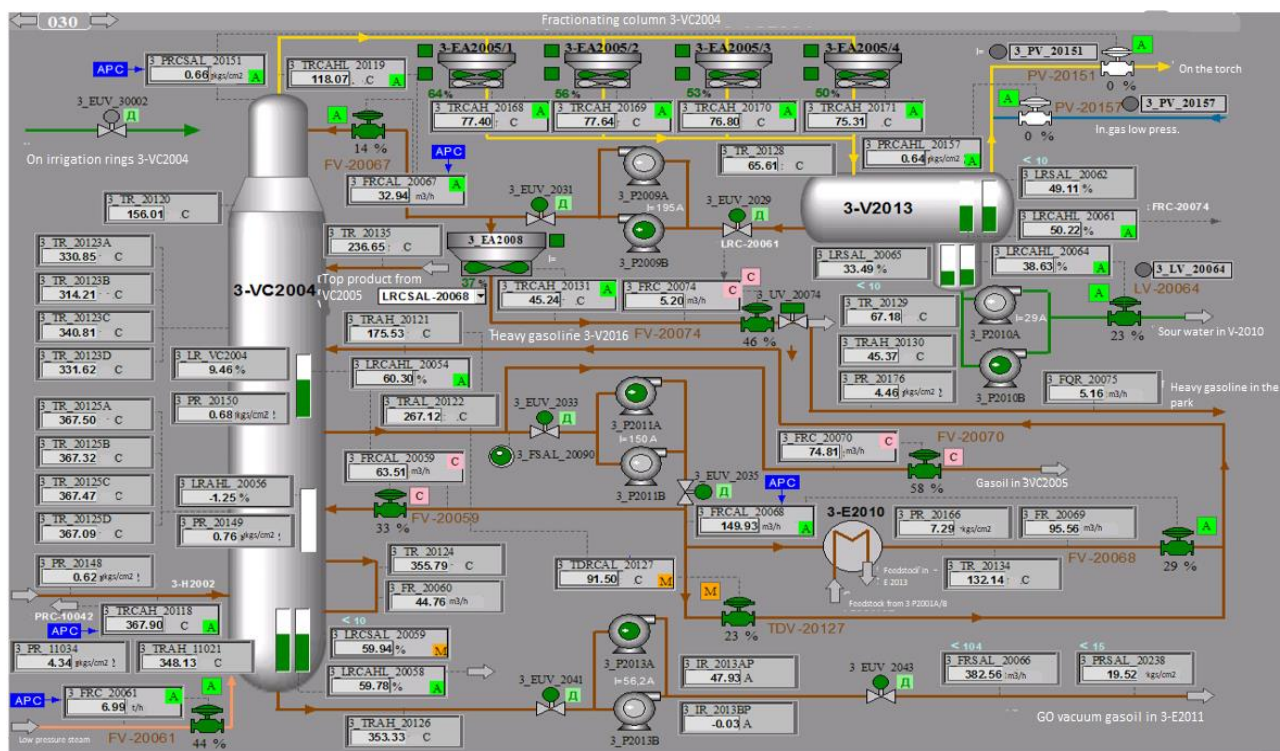
The gas-product mixture (GPM) enters the stripping column from the hot and cold separators 3-V2005 and 3-V2007. In column 3-VC2002, hydrogen sulfide and light gasoline are stripped off by supplying medium-pressure water vapor to the bottom of the column. The steam flow is controlled by the 3-FRCA 20047 circuit with the 3-FV 20047 "NC" valve. [11]

When the APC controller of the hydrogenate topping section OVGH-CVC2002 is turned on, the task for 3-FRCA 20047 sets the controller i.e. this position is transferred to cascade control from the APC controller. Correction of readings of virtual analyzers is carried out on the basis of the convergence of quality indicators of products obtained using the ARS system with laboratory control data.

The upper product of the stripping column enters the air condenser - cooler 3-EA2002/1-3, after condensation and cooling in the air cooler 3-EA2002/1-3 the upper product of the column enters the reflux tank 3-V2011, where the separation of hydrocarbon gas, gasoline and water.

Unstable gasoline is taken from the reflux tank by pumps 3-P2005A/B. Part of the gasoline is returned to the stripping column as a sharp reflux. The balance part of gasoline is sent for stabilization to column 3-VC2003. [11]

The stripped off hydrogenated product from the bottom of column 3-VC2002 is taken by pumps 3-P2006A/B. Further, the bottom product of the 3-VC2002 stripping column enters the raw material input zone of the 3-VC2004 fractionating column (Picture 2), after heating in the 3-E2008A/B heat exchanger and the 3-H2002 furnace.



Picture 2. Fractionating column 3-VC2004 [1]

Superheated low-pressure steam is fed into the cube of the column. The steam flow is controlled by the 3-FRC 20061 circuit with the 3-FV20061 “Normally closed” (NC) valve. The steam is superheated in the coil of the 3-N2002 furnace to a temperature 35-40°C lower than the temperature in the bottom of the column. To control the temperature, a chemically purified water (CPW) injection circuit is provided. [11]

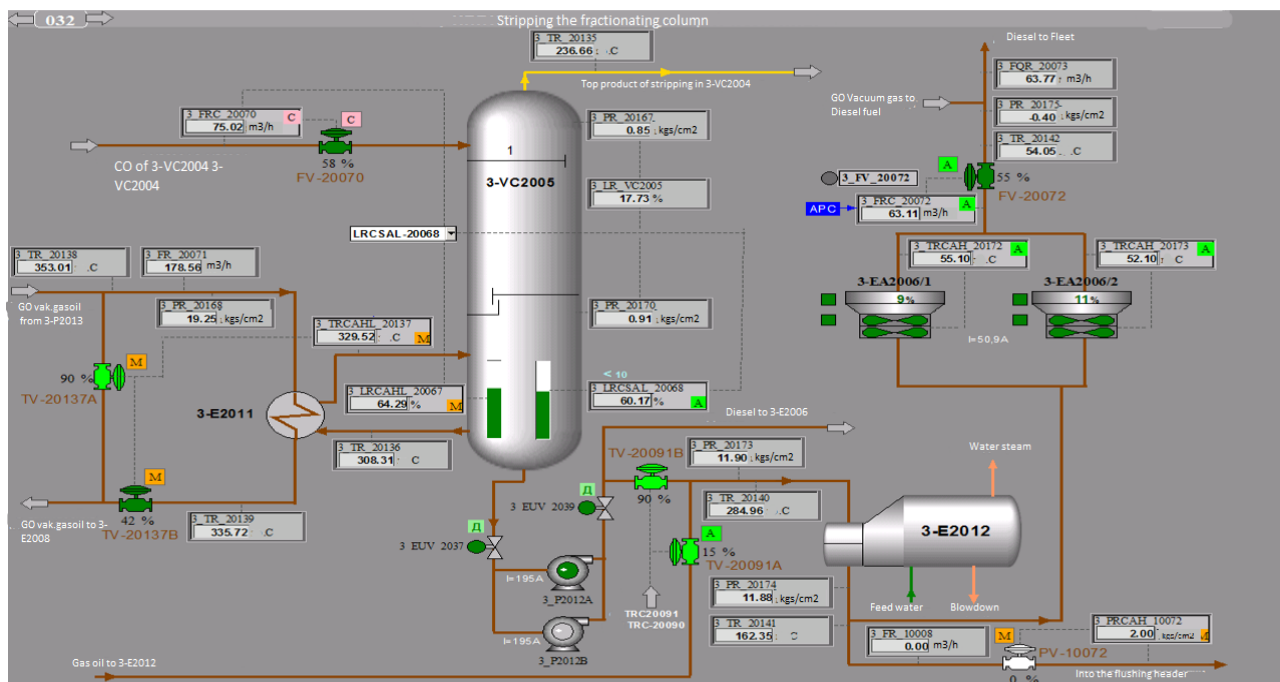
When the APC controller of the OVGH-_{CVC2004} hydrotreatment product fractionation section is turned on, the task for position 3-FRC 20061 sets the controller, i.e. this position is transferred to cascade control from the APC controller. Correction of readings of virtual analyzers is carried out on the basis of the convergence of quality indicators of products obtained using the APC system with laboratory control data.

The top product of the fractionating column (pairs of heavy gasoline and water) is sent to air condensers-refrigerators 3-EA2005/1-4 operating in parallel. From the air cooler, the upper product is then removed to the reflux tank of the 3-V2013 fractionating column. In the tank, the separation of gasoline and water takes place.

Heavy gasoline is taken from the tank by pumps 3-P2009A/B. From the injection of the pumps, part of the gasoline is returned to column 3-VC2004 as an irrigation. The balance part of gasoline after cooling in an air cooler 3-EA2008 is removed from the unit.

From the collection plate for the output of diesel fuel, located under the plate № 11 of the fractionating column, the diesel fraction is removed as a side stream. Part of the diesel fraction is fed to the intake of pumps 3-P2011A/B, the balance part of the diesel fraction (gas oil) is sent to the stripping 3-VC2005 (Picture 3). [3]

Part of the flow from the discharge line of the 3-P2011A/B pumps is fed to tray № 12 of the 3-VC2004 column as a hot circulating reflux. The other part of the stream passes through the 3-E2010 heat exchanger, where it is cooled, heating the feed, and returned to the 3-VC2004 column as a cold circulating reflux.



Picture 3. Stripping column 3-VC2005 [1]

Stripping 3-VC2005 strips off light hydrocarbons from commercial diesel fraction. The vapors are returned to the fractionation column on tray 7.

The heat required for stripping is supplied to the 3-VC2005 column by circulating a portion of the column bottoms through the 3-E2011 reboiler. The heating agent is hydrotreated vacuum gas oil from the bottom of the 3-VC2004 fractionating column.

The stripped diesel fraction - gas oil from the bottom of column 3-VC2005, is fed to the intake of pumps 3-P2012 A / B. From the injection of pumps 3-P2012 A / B, gas oil is sent to the steam generator 3-E2012, after which it is cooled in the air cooler 3-EA2006 / 1.2 and output to the commodity park.

In the line for the output of diesel fuel from the installation, it is envisaged to involve a depressant-dispersant additive from the tank 3-V2017.

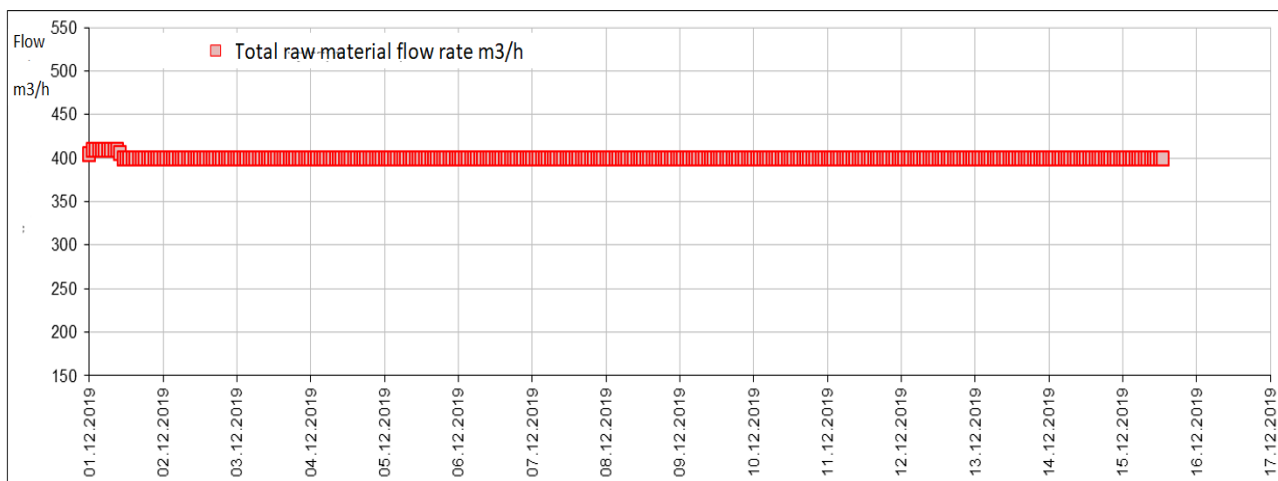
The bottom product of the column 3-VC2004, hydrotreated vacuum gas oil, is fed to the intake of pumps 3-P2013A/B. From the pump discharge, the hydrotreated vacuum gas oil is sent to the stripping reboiler of the fractionation column 3-E2011. After the reboiler, the vacuum gas oil passes successively heat exchangers 3-E2008, where it heats the raw material of the fractionating column, 3-E2013, where it heats the feed stream and the steam generator 3-E2014/1.2, where low-pressure steam is produced [11].

Then it is cooled in an air cooler 3-EA2007/1.2 and removed from the unit to a catalytic cracking installation (CCI) with a temperature of 120–150°C, or passes additionally through 3-EA2007/3-6 and is sent to the park with a temperature of 90–120°C.

The results of the research conducted. Consider increasing the energy efficiency of the OVGH in the Euro-5 DF production mode. When the OVGH is operating in the Euro-5 diesel fuel production mode, a diesel fraction with a flash point of about 85–90 °C is output from the installation, while at the same time, according to the specification for commercial diesel fuel of the Grade C standard, 62–65 °C is sufficient. A decrease in the quality margin for this indicator can be achieved by reducing the consumption of water vapor. Considering that the share of thermal energy supplied with water vapor in the consumption structure of the installation is more than 25%, a significant reduction in the energy consumption of the installation should be expected [3].

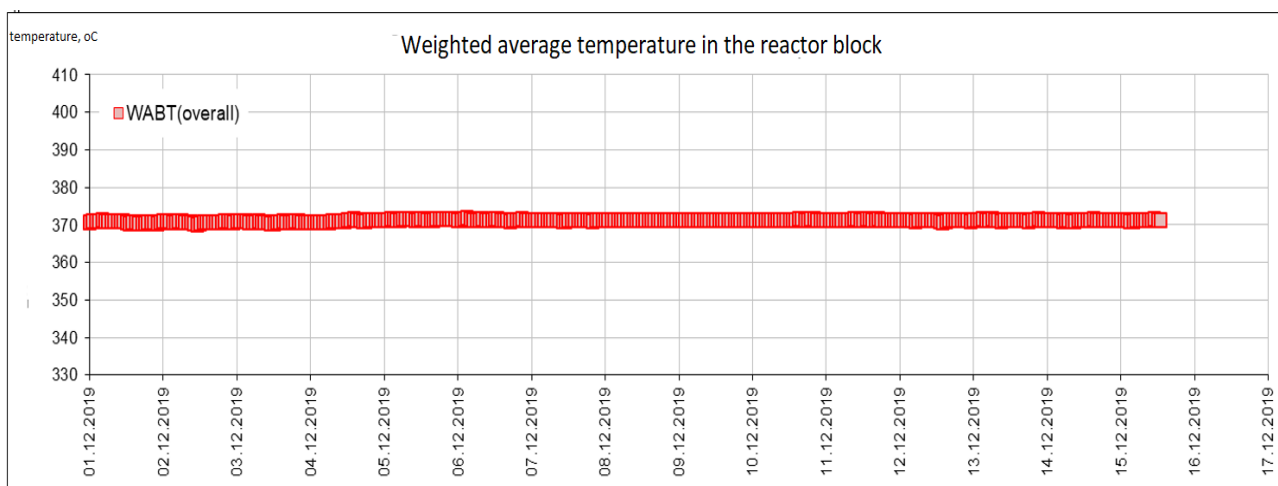
In order to practically confirm these conclusions, from December 4 to December 12, 2019, a pilot run was carried out at the OVGH [10].

During the experiment, the loading of the installation was mainly maintained at the level of 400 m³/h for hot feedstock, which is 102–103% of the nominal capacity (Picture 4).



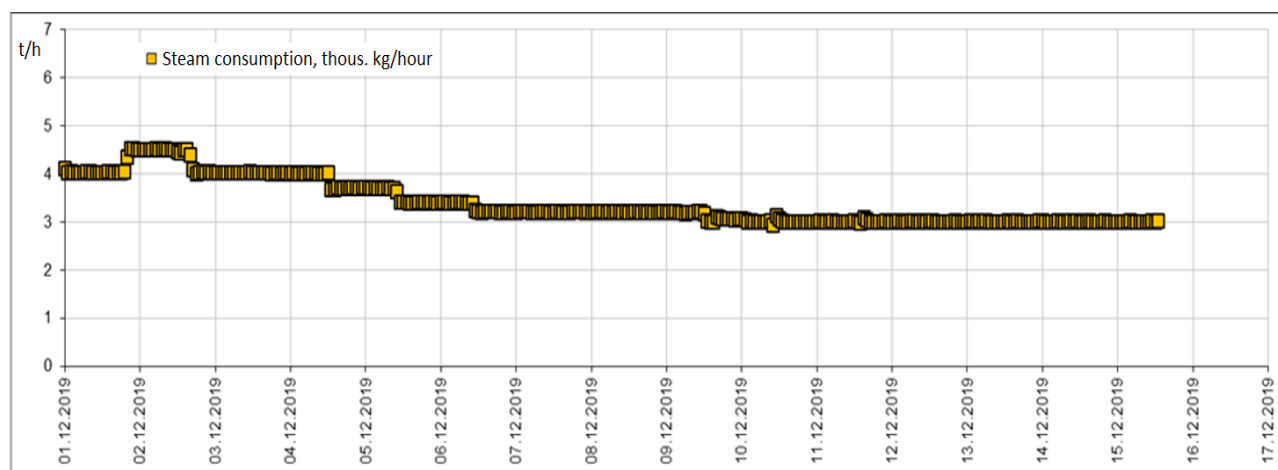
Picture 4. Loading of OVGH on raw materials

The temperature of the hydrotreatment process during the run was stable and maintained at the level of 371 °C (Figure 5) [4].



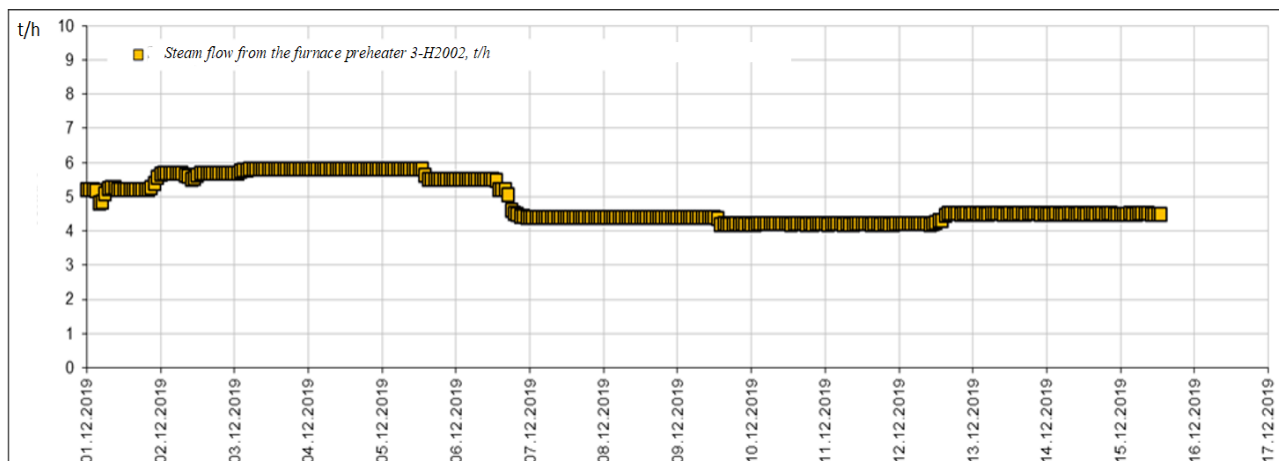
Picture 5. Weighted average temperature of the hydrotreatment process at OVGH

During the run, the flow rate of medium pressure steam into the column 3-VC2002 was gradually reduced from 4 to 3-3.2 tons/hour (Picture 6). The possibility of further reduction was limited by the minimum temperature of the incoming steam - no more than 217 °C (item 3-TR20086) [5].



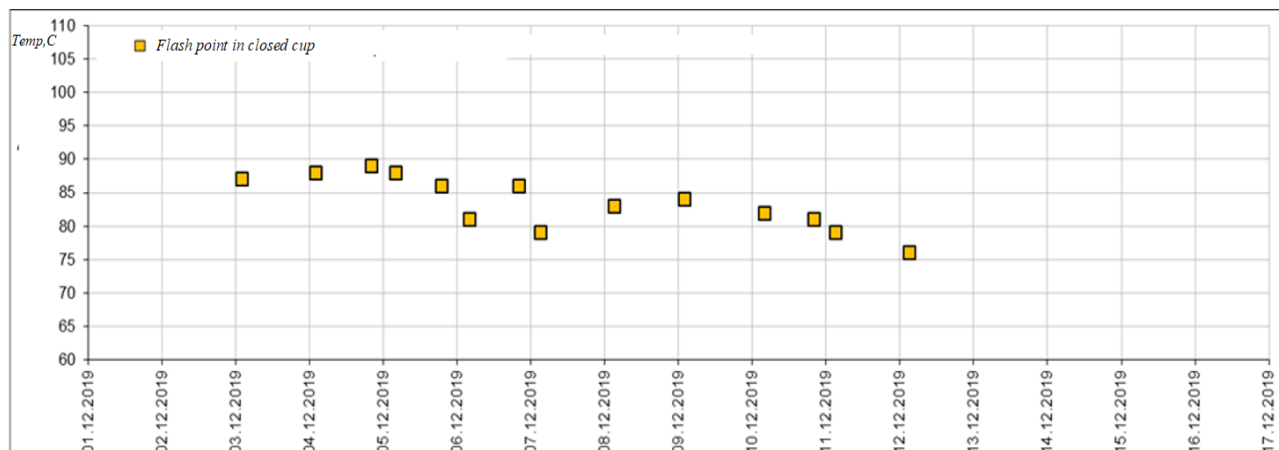
Picture 6. Steam flow in column 3-VC2002

The flow rate of low-pressure steam in the 3-VC2004 column was reduced from 5.8 to 4.2 tons/hour (Picture 7). Thus, the total reduction in water vapor consumption for fractionation of OVGH products decreased by 2.2-2.4 tons/hour [9].



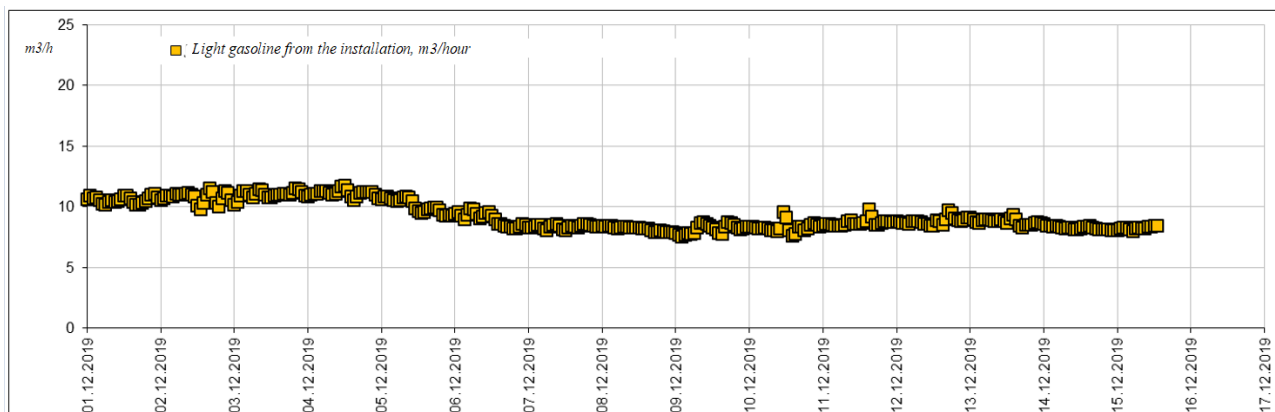
Picture 7. Steam flow in column 3-VC2004

As a result of the redistribution of lighter hydrocarbons down the 3-VC2004 column, due to a decrease in water vapor consumption, the flash point of the diesel fraction decreased from 85-90 to 75 °C (Figure 8). During the run, samples of light and heavy gasoline were taken for the content of hydrogen sulfide. The presence of hydrogen sulfide was not detected. However, when operating the plant in low steam consumption mode, it is recommended to periodically analyze these streams for hydrogen sulfide content [6].



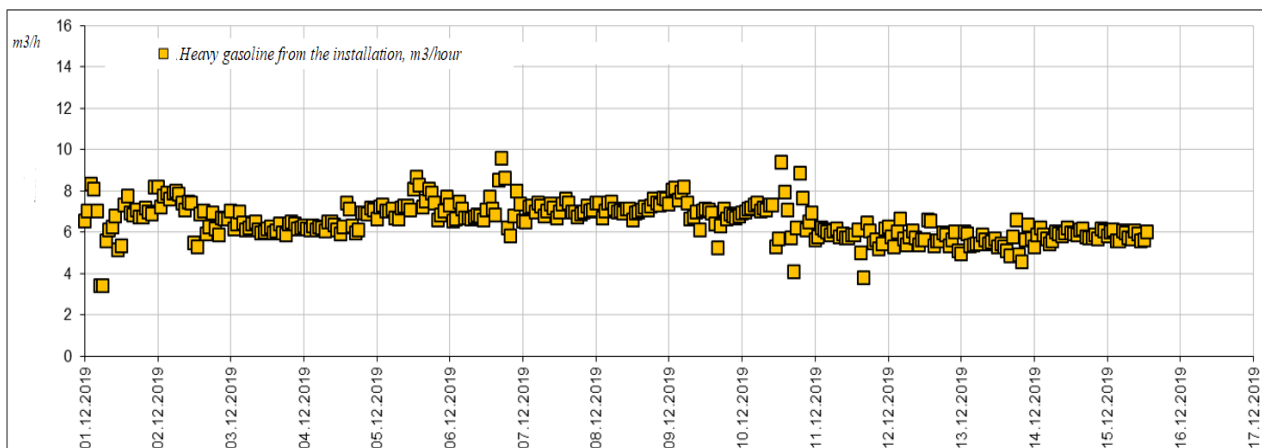
Picture 8. Change in the flash point of DF during the run.

Due to the reduction of water vapor consumption in the 3-VC2002 column, the extraction of light gasoline decreased from 10 to 8.5 m³/h (Picture 9)



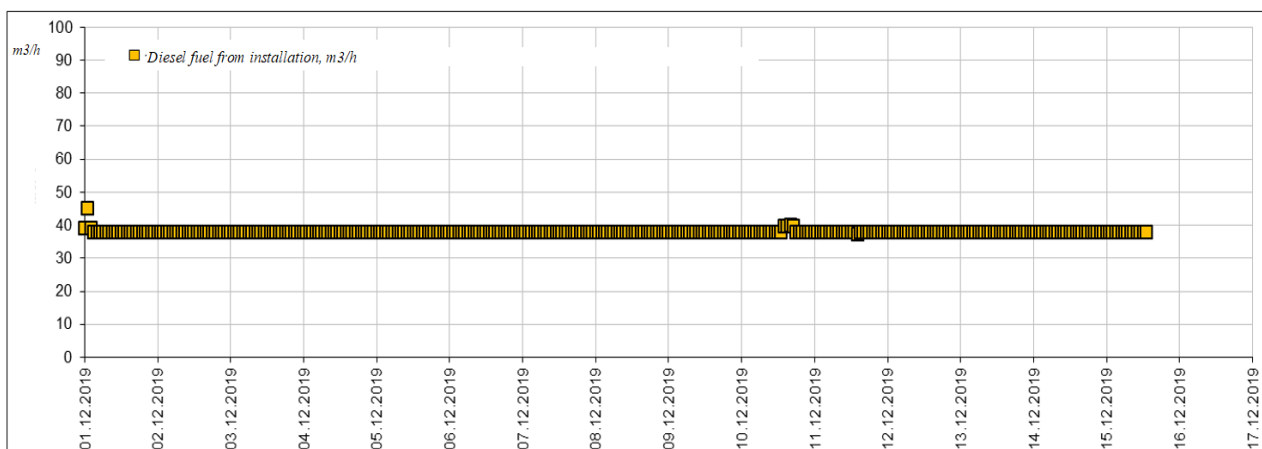
Picture 9. Selection of light gasoline

The selection of heavy gasoline did not change significantly and was at the level of 7-7.5 m³/h (Picture 10).



Picture 10. Selection of heavy gasoline

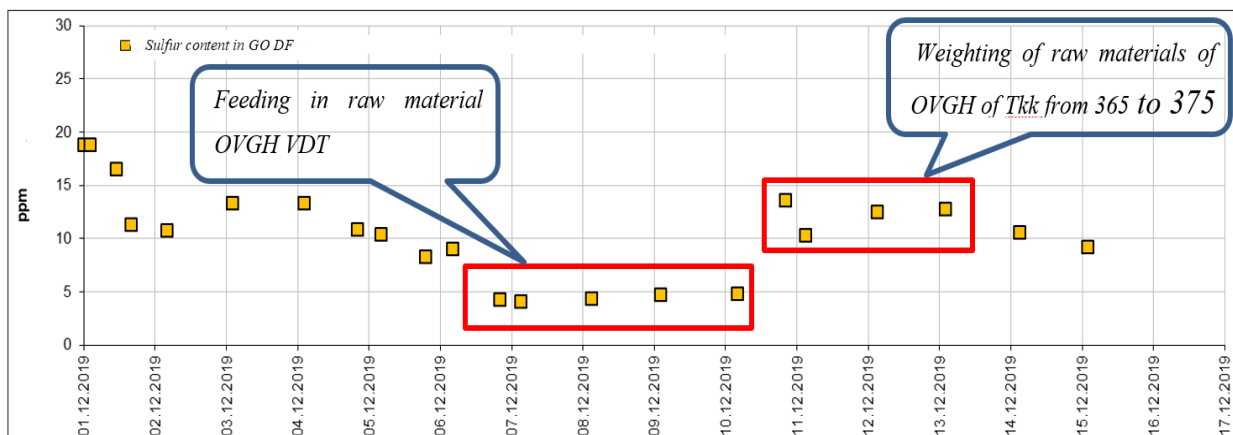
The selection of diesel fraction from the unit during the run was fixed and amounted to 40 m³/h, which is associated with compliance with the production plan (Picture 11) [8].



Picture 11. DT selection

At the same time, due to the partial redistribution of light hydrocarbons down the 3-VC2002 and 3-VC2004 columns, the sulfur content in the diesel fraction during the run decreased from 13 to 10

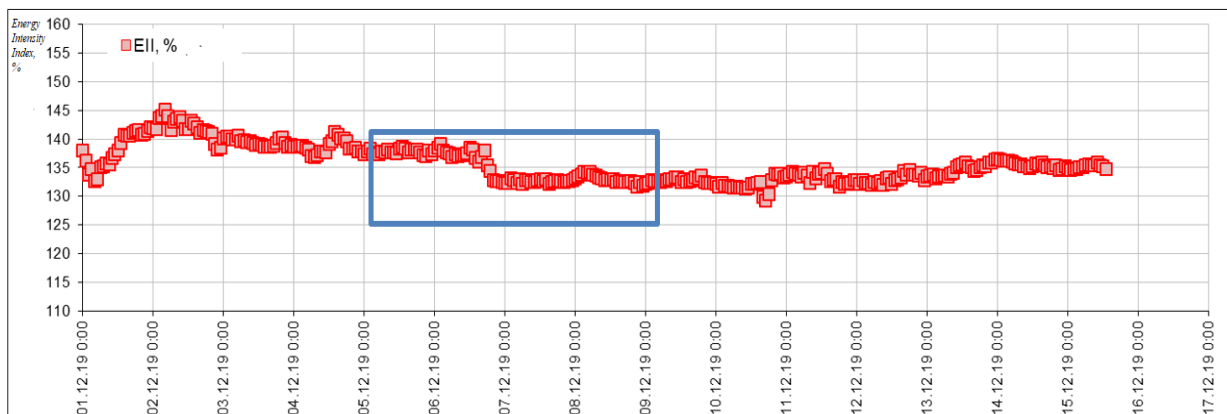
ppm (Picture 12). Taking into account that during the preparation of commercial diesel fuel, the diesel fraction with OVGH is mixed with the hydrogenation product of the LCH-24/2000 unit, this fact makes it possible to increase the selection of DF at OVGH by approximately 1.5 m³/h.



Picture 12. Sulfur content in diesel fuel

Thus, a decrease in the consumption of water vapor does not lead to a significant decrease in the selection of light fractions for OVGH. There is only a slight redistribution of gasoline to the diesel fraction, which leads to a decrease in the flash point.

Reducing the total consumption of water vapor for the fractionation of OVGH products by 2.2-2.4 tons/hour made it possible to reduce the energy intensity index from 137 to 132% (Figure 13).



Picture 13. Change in the energy intensity index of the OVGH during the run.

It should be noted that with a decrease in the supply of steam for fractionation, an increase in pH of acidic water from 7 to 8 units is noted (the Ph value isn't standardized). During the processing of this stream at the unit for the production of elemental sulfur and sulfuric acid (UPESiSK), an increase in pH of the boiled water from UPESiSK from up to 8-8.5 units was observed. It should also be taken into account that part of the boiled off water from the UPESiSK is discharged into the industrial sewerage, where the pH of the water is normalized not higher than 8.5 units. Thus, when operating the unit in the mode of reduced steam consumption, it is recommended to analyze the pH of the boiled water with UPESiSK on a daily basis. [7]

Evaluation of the economic effect of reducing the consumption of water vapor. When calculating the economic effect, the following information was used:

1. One ton of water vapor is approximately 0.7 Gcal.
2. The cost of 1 Gcal is 1452 rubles.
3. The cost of 1 ton of non-returnable condensate is 82.92 rubles.

Thus, on an annualized basis, the economic effect of water vapor savings is over 8.9 million rubles.

Conclusions:

1. In the course of the pilot run, a selection of a more energy-optimal mode of fractionation of OVGH products was carried out, which made it possible to reduce the total consumption of water vapor by 2.2-2.4 tons/hour.

2. Reducing the consumption of water vapor does not lead to a significant reduction in the selection of light fractions for OVGH. There is only a slight redistribution of gasoline to the diesel fraction, which leads to a decrease in the flash point.

3. Reducing the total consumption of water vapor for the fractionation of OVGH products makes it possible to reduce the energy intensity index of the plant by 4-5%.

4. When the installation is operating in the mode of reduced steam consumption, it is recommended to periodically analyze the content of hydrogen sulfide in light and heavy gasoline, as well as Ph of the boiled water with UPESISK.

5. On an annualized basis, the economic effect of water vapor savings is over 8.9 million rubles.

REFERENCES

1. Akhmetov SA, Technology and equipment for oil and gas processing. St. Petersburg, "Neva", 2006.
2. Belenky LI, Chemistry of organic compounds of sulfur. General questions., M., "Chemistry", 1988.
3. Gaile AA, Saifidinov BM, Alternative non-hydrogenation methods for improving the quality of diesel fuel., St. Petersburg, SPbGTI (TU), 2009.
4. Lastovkina GA, Radchenko BD, Rudina MG, Reference oil refiner., M., "Chemistry", 1986.
5. Lieberman N, Lieberman E, Working Guide to Process Equipment, Third Edition., McGraw Hill Professional, 2008.
6. Lieberman N, Process Equipment Malfunctions: Techniques to Identify and Correct Plant Problems., McGraw Hill Professional, 2011.
7. Magaril RZ, Theoretical foundations of chemical processes of oil refining., L., "Chemistry", 1985.
8. Michael S., «Process Technology Plant Operations»,., «Cengage Learning», 2007.
9. Mitusova TN, Polina EV, Kalinia MV, Modern diesel fuels and additives to them., M., "Tekhnika Publishing House", 2002.
10. Rajan GG, «Practical Energy Efficiency Optimization»,., «PennWell Corporation», 2006.
11. Technological regulations of the vacuum gas oil hydrotreating unit with a catalytic reforming unit of sulfur-containing gases TR-07-105-13.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В РЕЖИМЕ ПРОИЗВОДСТВА ДТ ЕВРО-5

Задачей предлагаемой разработки является повышение энергоэффективности эксплуатации УГВГ в режиме выработки ДТ Евро 5, посредством воздействия через систему усовершенствованного управления АРС технологическими параметрами на температуру вспышки ДТ в сторону снижения ее имеющегося запаса качества, в частности снижением расхода водяного пара.

Актуальность задачи разработки аргументирована протеканием процесса гидроочистки в гетерогенной среде при высоких температурах 360-420°C, что требует значительных энергозатрат на предварительный нагрев газосырьевой смеси.

Результаты, подтвержденные опытно-промышленным пробегом:

- Автоматизация регулирования температуры вспышки ДТ Евро-5 позволило снизить суммарное потребление водяного пара на УГВГ на 20-25% (на 2,2-2,4 тонны/час).
- Снижение суммарного потребления водяного пара на фракционирование продуктов УГВГ позволяет уменьшить индекс энергоемкости установки на 4-5%.
- В годовом исчислении экономический эффект от экономии водяного пара составляет свыше 8,9 млн. руб.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, оптимизация, энергосбережение, автоматизация, виртуальный датчик, внедрение, регулирование.

Сведения об авторах:

Заикин Никита Николаевич

Студент первого курса магистратуры, направление «Химические технологии»,
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

Орехов Сергей Валерьевич

Кандидат химических наук, доцент кафедры "Химические и пищевые технологии",
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

Тарлаковская Елена Александровна

Кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Экономика
и Гуманитарные дисциплины», Нижегородский государственный
технический университет им. П. Е. Алексеева

E-mail: mahp@dfngtu.nnov.ru

УДК 661.716.2.32

DOI 10.58551/20728158_2023_2_30

ETHYLENE OXIDATION

Sokolov I. V., Ryabova T. A., Tarlakovskaya E. A.

The article suggests the main stages of the development of ethylene oxide production and the factors influencing the rapid growth of production. The paper describes the process of ethylene oxidation by catalytic method. It is noted that the distinctive feature of the method is the use of a treger catalyst in a fixed bed. The catalyst can be used either in a fixed or in a fluidized bed. The catalyst contains silver as the main component.

The multistage production of ethylene oxide is substantiated by describing the technological scheme of production. The practical use of catalytic method of ethylene oxidation at enterprises is confirmed.

Keywords: *ethylene, ethylene oxide, production, catalytic oxidation, process flow diagram, ethylene chlorohydrate method, chemical process, parameters, chemical activity.*

At present, Russia is facing complex tasks in the field of producing competitive products and import substitution. The implementation of these tasks in the chemical industry is achieved by reducing costs, not only by increasing the volume of products, but also by expanding the range and as a result, increasing sales in the domestic and foreign markets.

Ethylene oxide is one of the most large-scale products of heavy organic synthesis based on ethylene. The scale of application of ethylene oxide and its derivatives has reached a high level for the past 20-30 years and continues to grow rapidly. This is due to the need to use ethylene oxide as a feedstock for products widely used in auto and air transport, chemical, mining, oil, textile and other industries, as well as in agriculture, modern technology, and astronautics.

The main derivative of ethylene oxide is ethylene glycol, which is used as a raw material for production of antifreeze, as a solvent, as a plasticizer in the production of monomers for fiber synthesis. Ethylene glycol esters obtained from ethylene oxide and methyl, ethyl, butyl alcohols, the so-called celosolves, are excellent solvents and are used in the paint industry. Dinitroethylene glycol has been used for more than 10 years as a substitute for nitroglycerin to make low-freezing and less sensitive to impact dynamite, or as an additive to nitroglycerin to reduce its freezing point, to pyroxylenes for its plasticization.

Due to its extreme chemical activity, ethylene oxide reacts with numerous compounds of different classes. Therefore, it is used for the synthesis of substances used in the pharmaceutical industry and in preparative chemistry.

Ethylene oxide was first produced by Wurz in 1856, but its industrial production began only in the mid-20s of the 20th century. The first industrial plant for production of ethylene oxide with a capacity of 7,000 tons / year was put into operation in the USA. In Europe industrial production of ethylene oxide by direct oxidation of ethylene was carried out in 1953. Since 1956, installations using oxygen for oxidation began to operate [2].

The most important factors determining the rapid growth of ethylene oxide production are the following:

1. Development of the oil refining and petrochemical industry,
2. Development of automotive and aircraft industries since the best coolant in engine radiators that does not freeze at minus 40°C and below and does not boil at 100°C is an aqueous solution of ethylene glycol.

3. The exceptional ability of ethylene oxide to interact with various chemical compounds (water, acids, alcohols, phenols, amines, etc.) allows obtaining a number of valuable products that are increasingly used in a variety of industries and in agriculture.

Of great interest as a real source of ethylene were the exhaust gases of the plants, the first of which were put into operation in 1932-1933. In this regard, research and experimental work was carried out to obtain ethylene chlorohydrin from gases formed as by-products in the production of divinyl by the catalytic decomposition of alcohol according to S.V. Lebedev.

Shortly after the Great Patriotic War large-scale productions of ethylene oxide and ethylene products were created on the basis of concentrated ethylene from petroleum pyrolysis gases and ethylene fraction of coke oven gas. In the subsequent years several industrial facilities for production of ethylene oxide by direct catalytic oxidation of ethylene based on imported technologies were launched.

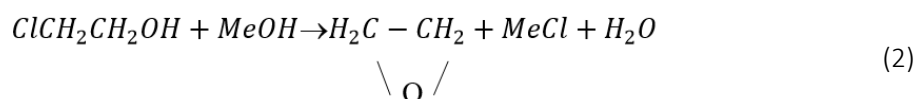
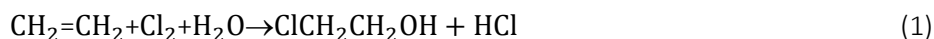
Ethylene oxide production will continue to develop, as there is a demand for the product, and ethylene oxide production is growing.

The experimental part

Ethylene oxide is one of the main raw materials for organic synthesis, used to produce such products as polyethylene, ethylene glycols, ethylene glycol ethers and esters as well as ethanolamines and ethoxylates. In turn there are the following industrial methods for producing ethylene oxide:

- dehydrochlorination of ethylene chlorohydrin;
- oxidation of ethylene.

The method for obtaining ethylene oxide via chlorohydrin includes the following basic reactions:



Technological process of ethylene oxide production by ethylene chlorohydrin method includes three main stages:

- production of ethylene chlorohydrin;
- obtaining ethylene oxide by interaction of ethylene chlorohydrin with caustic alkali;
- purification of ethylene oxide.

At the first stage of the process, chlorine and ethylene are passed into water. Chlorine is hydrolyzed to form hydrochlorobutyric acid, which joins to ethylene to give ethylenechlorohydrin. The process takes place at the temperature of 70-80°C and with a large excess of ethylene in order to increase the yield of ethylene chlorohydrin.

The resulting 4-6% ethylene chlorohydrin solution at the next stage is treated with an alkali (30% lime milk) at 100°C with a sharp steam supply.

Ethylene oxide resulting from saponification of ethylene chlorohydrin in the form of vapor is sent for condensation. Obtained condensate at the third stage is separated by distillation. The distillate is ethylene oxide [4].

In obtaining ethylene oxide by this method the degree of ethylene transformation reaches 95% yield of ethylene chlorohydrin about 80%. Significant disadvantages of the process are high consumption of chlorine and lime, as well as significant capital costs. This method is still used in some countries. More modern method for producing ethylene oxide is direct catalytic oxidation of ethylene.

Air or oxygen can be used as an oxidizer. The newest and most promising process for ethylene oxide synthesis is oxidation of ethylene with oxygen. Oxidation of ethylene is performed in a fixed bed of a treger catalyst catalyst. The catalyst can be used both in a fixed bed and in a fluidized bed. The catalyst contains silver as the main component.

The process is based on the following reactions:

- Oxidation of ethylene to ethylene oxide:

Production of ethylene oxide by catalytic oxidation consists of the following:

- preparation of ethylene and oxygen for mixing;
- gas blending and heating;
- catalytic oxidation;
- purification of the product from carbon monoxide and other impurities.

Ethylene with pressure of 1 MPa passes the pressure reducing unit, where ethylene pressure is reduced to 0.26-0.36 MPa by pressure regulator. When the pressure rises after the reducing unit, the safety valve is actuated to release excess pressure to the flare unit for combustion. The flow rate of received ethylene is measured by the instrument. Ethylene passes through filter F_1 then goes to compressor KM_1 for compression.

To purge ethylene filter there is a nitrogen supply. A nitrogen supply is provided to purge the ethylene filter. If the nitrogen pressure increases after the reducing valve, the safety valve is triggered with the release of excess pressure into the atmosphere.

Ethylene from compressor discharge KM_1 with pressure 1.91-2.1 MPa is fed to the circulation compressor inlet KM_2 for mixing with circulation gas. The gaseous oxygen 99.5% with pressure 2.75-2.91 MPa through the quick shutoff valve, receiver E_1 and filter F_2 goes to the mixing unit E_7 .

Mixing of oxygen and circulating gas in the mixer E_7 is carried out by the turbulence of the circulating gas flow, and by increasing the circulating gas with oxygen coming out of the mixer nozzles at high speed.

Ballast nitrogen with pressure of 2.5 MPa, supplied by pipeline, serves as diluent of ethylene and oxygen concentration in circulation gas within explosion-proof limits and for maintaining pressure in circulation gas system. The ballast nitrogen is fed into the circulation gas line at the compressor outlet KM_2 . The blocking nitrogen is used to purge sections of the oxygen line to the mixing unit E_7 (when starting and stopping the unit). The blocking nitrogen pressure is maintained within 4.5-5.0 MPa by a single-stage compressor. High pressure nitrogen after the compressor enters buffer tank E_8 .

The amount of blocking nitrogen comes to blowdown sections of the oxygen pipeline before start-up of the mixing unit and is 3.5-5.0 MPa. The gas mixture at the outlet of the E_7 mixer enters the pipe space of the "gas-gas" heat exchanger T_4 , where it is heated to the temperature not higher than 237°C by the flow of circulating gas coming from the oxidizer P_1 .

The heated gas mixture after the gas-to-gas heat exchanger T_4 flows into the tube part of the oxidizer tube space P_1 . The oxidizer tube space is covered with a treger catalyst with aluminum oxide carrier. The circulating gas coming out of the oxidizer P_1 enters the inter-tube space of the "gas-gas" heat exchanger T_4 , where it gives its heat to the initial gas mixture and is cooled to a temperature not higher than 105°C [6].

To exclude formation of polyglycols in the "pockets" of the bottom hatches of the oxidizer P_1 , they are provided with a small amount of nitrogen pressure of 2.5 MPa.

Oxidizing circulating gas after the "gas-gas" heat exchanger T_4 is sent for carbon monoxide absorption in the absorber K_1 .

Absorber is a column-type apparatus, the lower part serves as a droplet eliminator of liquid carried away from the absorber.

Carbon monoxide absorption from the circulation gas is carried out by an aqueous solution of ethylene glycol.

Cooled to the temperature not exceeding 105°C in the gas-to-gas heat exchanger T_4 , the circulating gas enters the lower part of the upper absorber section K_1 and comes into contact with fresh sorbent, which is fed for irrigation at a temperature of 27-35°C.

The temperature in the absorber cube K_1 is 50-65°C and is measured with an instrument. The differential pressure in the absorber is measured by the instrument. If the differential pressure increases, an alarm will be triggered. The K_1 absorber is protected against pressure rise by a safety valve. Gas freed from ethylene oxide from the top of the absorber K_1 with the temperature of 27-35°C, measured by the instrument, comes in a drop baffle absorber K_1 .

The circulating gas coming out of absorber K_1 is sent to absorber K_2 for additional CO_2 purification. Absorber K_2 is a column-type apparatus with a droplet eliminator for cooling. The column is sprayed with hydrolyzed solution of potassium carbonate heated to 70°C. After absorption of CO_2 the

saturated sorbent leaves for further desorption. Potassium carbonate is heated in the contact heat exchanger T_5 , there it is also sprayed with wash water. After absorption the purified gas is ready for further use [6].

The volume fraction of oxygen in the circulating gas at the outlet of the mixer E_7 within 0.5-0.7 volume fractions. To maintain catalyst selectivity and suppress side reaction of additional carbon dioxide formation, a small amount of ethyl chloride inhibitor is supplied into the gas mixture after the mixing unit.

Ethyl chloride is received and stored in E_{10} collector.

Nitrogen with the pressure of 2.5 MPa through a direct-acting valve, nitrogen buffer E_9 and heating coil is supplied into the ethyl chloride collector E_{11} , bubbles through the ethyl chloride layer and saturated in the amount corresponding to the elasticity of ethyl chloride vapor, through a mass flow controller enters the circulating gas from mixer E_7 and directed to reactor P_1 .

The E_{11} ethyl chloride collector and the nitrogen heating coil are placed in an oil bath sealed with a mobilterm. In the oil bath an electric heater automatically maintains the temperature within the range of 20-35°C by a temperature controller. Removal of reaction heat released during oxidation of ethylene by oxygen during main reaction, side reaction, as well as for heating of oxidizer P_1 during start-up is carried out with the help of heat carrier system, as which mineral oil-"Mobilterm-605" is used.

For receiving and storing fresh thermal fluid, containers E_4 , E_5 , E_6 are provided. Tanks E_4 , E_5 , E_6 are also designed to receive coolant triggered by safety valves and rupture discs. Capacity of tanks E_4 , E_5 , E_6 each. The reservoirs shall be filled with fresh coolant by H_1 gear pump from the barrel. Filling of the coolant system before start-up and replenishment of coolant losses during stage operation is performed from tanks E_4 , E_5 , E_6 by H_2 pump.

To exclude contact of the coolant with atmospheric air, tanks E_4 , E_5 , E_6 have a nitrogen "cushion". The nitrogen "cushion" pressure in tanks E_4 is 0.005 MPa and is maintained automatically by the regulator [6].

During the cold season the vessels E_4 , E_5 , E_6 are heated by the antisatellite system.

Circulation of coolant is carried out according to the following scheme. The cooled coolant enters the upper part of the oxidizer intertube space P_1 , is heated and from the lower part of the intertube space by circulation pump H_4 is supplied for cooling to the heat exchanger utilizer T_3 .

The coolant is cooled in the heat exchanger-utilizer T_3 by evaporation of condensate in the intertube space, with the formation of steam at the pressure of 2.5 MPa. The total flow rate of the coolant flowing through the oxidizer is 2,550-3,100 t/h and is maintained automatically. In case of flow decrease an alarm is triggered.

The temperature of the coolant at the inlet to the oxidizer P_1 is in the range of 230-271°C.

When the temperature of the coolant inlet to the oxidizer P_1 increases, the alarm is triggered. The temperature difference between the circulating gas at the oxidizer outlet, and the coolant at the oxidizer inlet P_1 , should be 3-18°C. To prevent overheating of the upper part of the oxidizer, P_1 from under the upper tube grids, the coolant is continuously discharged into the expansion tank E_2 , with flow rate control by instrumentation.

To prevent destruction of the equipment and pipelines in case of increased pressure in the coolant system, a rupture disk is installed on the coolant lines to the oxidizer P_1 . If the diaphragm ruptures, the coolant from the circulation system is triggered by the pipeline to the tanks E_4 , E_5 .

To compensate for the thermal expansion of the coolant, expansion tank E_2 is provided, connected to the suction piping of the pump H_4 . The expansion tank has a nitrogen "cushion" to prevent oxidation and sedimentation of the coolant. The nitrogen "cushion" pressure of 1.1 MPa is maintained automatically. Nitrogen, supplied to expansion tank E_2 , is also used to empty the coolant system into tank E_6 . The E_2 expansion tank is protected against overpressure by a safety valve, which is triggered by a discharge into the E_6 storage tank. The level of coolant in the E_2 expansion tank is measured by the instrument within the range of 31-69%. When the level rises to 70% or drops to 30% an alarm is triggered [6].

In order to remove solid particles (osmoles) from the coolant circulation system, part of it from the discharge of pump H_4 goes through filter F_5 with return of cleaned coolant to the inlet of pump H_4 . The heat exchanger-utilizer T_3 is a horizontal shell-and-tube apparatus with U-shaped tubes. Steam

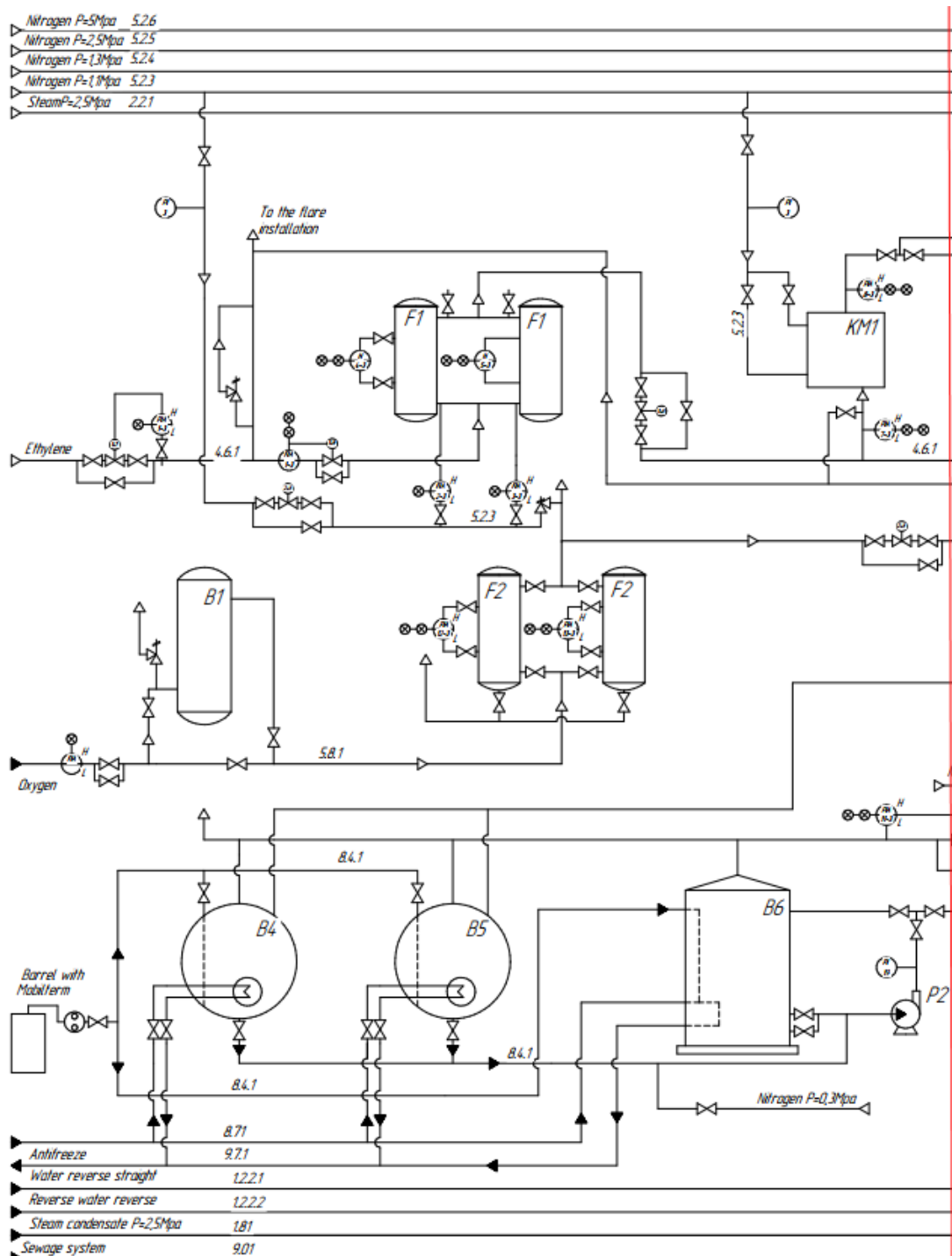
pressure in the intertube space of the heat exchanger-utilizer T_3 is 2.5 MPa measured by a device. If the steam pressure in the heat exchanger-utilizer T_3 rises, the safety valve is triggered and steam is discharged to the atmosphere.

The condensate level in the heat exchanger-utilizer T_3 is between 40-60% and is maintained automatically. When the condensate level rises to 90% or drops to 40%, an alarm is triggered.

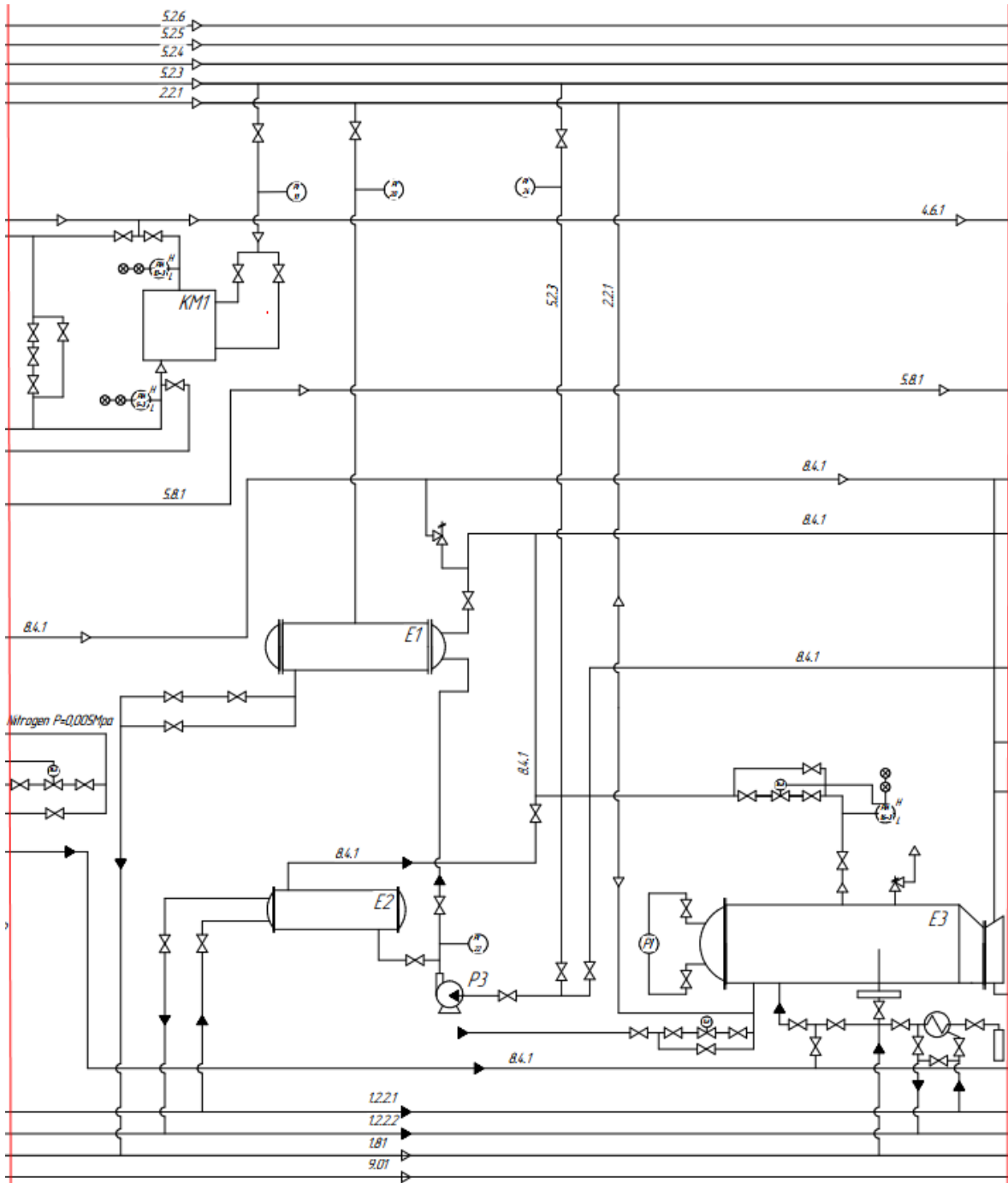
Heat exchangers T_1 and T_2 are provided for heating the coolant during start-up and maintaining the temperature.

By-products from production are subjected to thermal utilization.

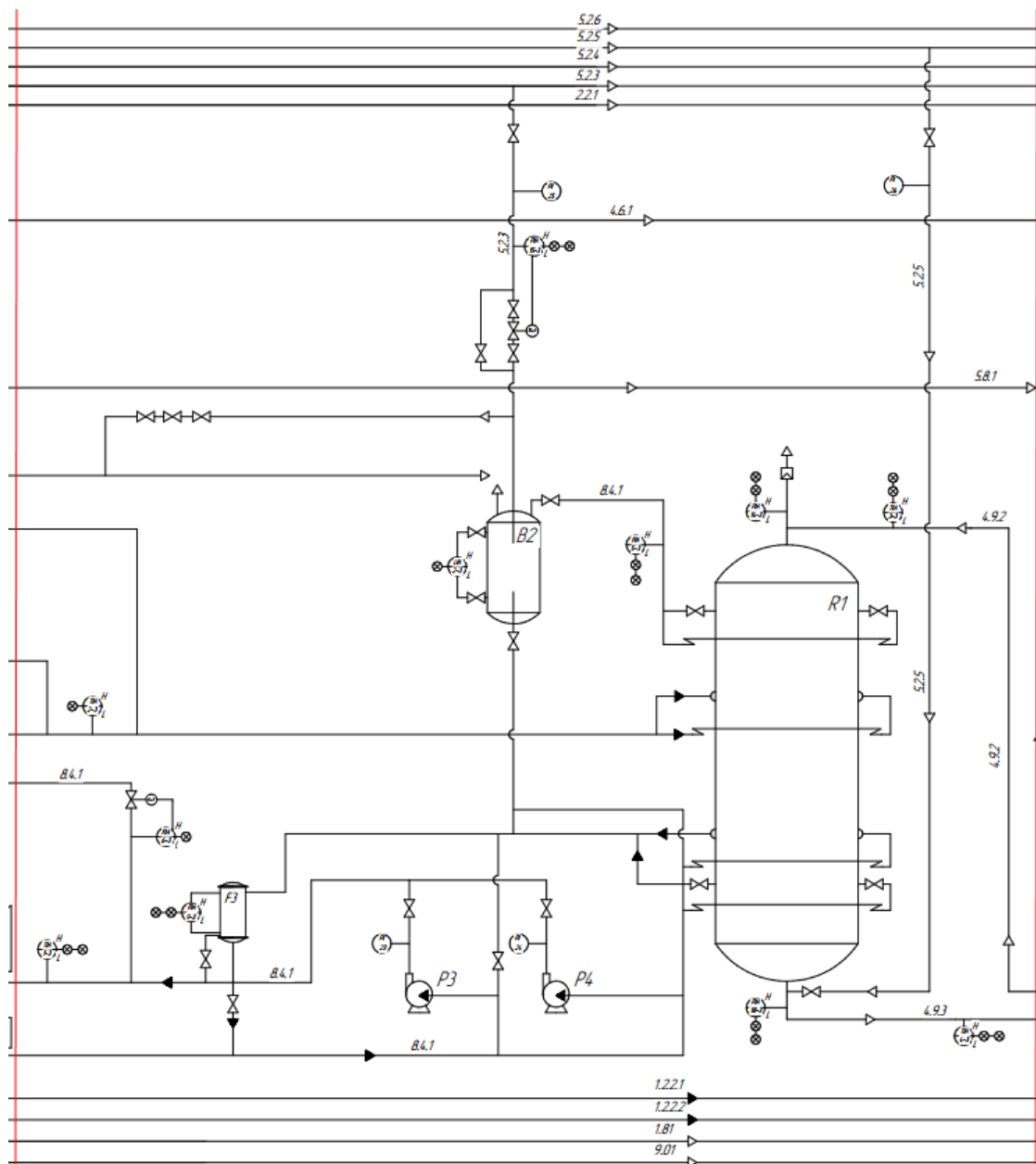
The described production process is presented in Scheme 1, 2, 3, 4 (The Scheme is divided into parts along the break line (red line)).



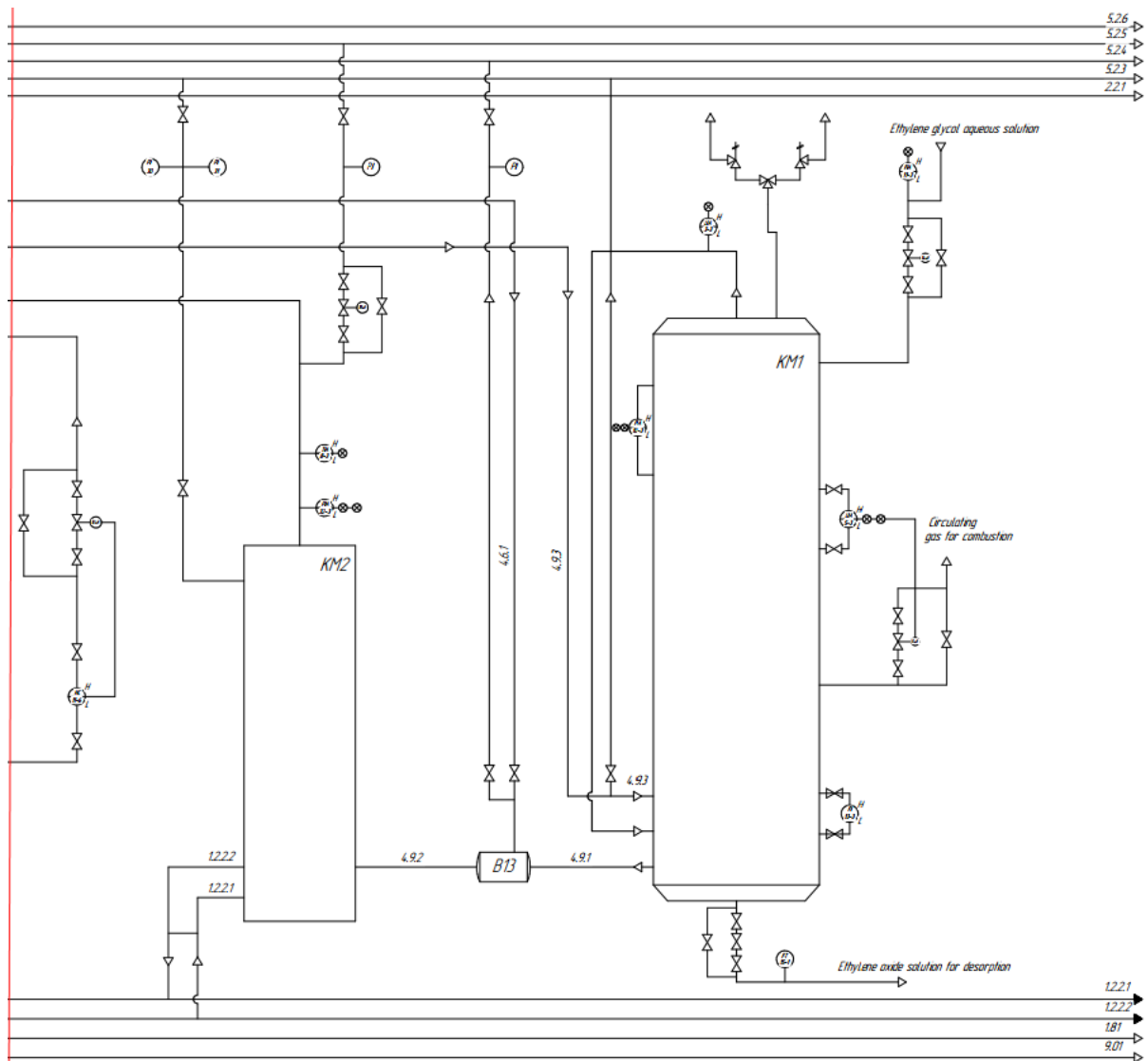
Picture 1. Ethylene oxide production by catalytic



Picture 2 Ethylene oxide production by catalytic oxidation



Picture 3. Ethylene oxide production by catalytic oxidation



Picture 5. Ethylene oxide production by catalytic oxidation (part 5)

E1 - Oxygen receiver; E - Coolant capacity; E4 - Collection of coolant; E5 - Collection of coolant; E6 - Coolant capacity; E7 - Oxygen Mixer; E8 - Nitrogen Buffet; E9 - Nitrogen Buffet; E10 - Collection of ethyl chloride; E11 - Collection of ethyl chloride; E12 - Collection of ethyl chloride; E13 - Ethylene Mixer; K1 - Absorber; KM1 - Ethylene Compressor; KM2 - Circulating gas compressor; H1 - Gear coolant pump; H2 - Centrifugal coolant pump; H3 - Centrifugal coolant pump; H4 - Centrifugal coolant pump; P1 - Oxidizer; T1 - Coolant heater; T2 - Coolant Refrigerator; T3 - Heat exchanger-heat exchanger; T4 - Heat exchanger 203-2033; F1 - Ethylene Filter; F2 - Oxygen Filter; F3 - Coolant filter; 1221- Water reverse straight; 1222 - Reverse water reverse; 125 - Desalinated water; 181 – Condensate; 221 - Steam P=2.5MPa; 4.61 – Ethylene; 4.91 - Circulating gas; 4.92 - Ethylene reaction gas; 4.93 - Ethylene reaction gas; 5.21 - Nitrogen P=0.005 Mpa; 5.22 - Nitrogen P=0.3 Mpa; 5.23 - Nitrogen P=1 MPa; 5.24 - Nitrogen P=1.3Mpa; 5.26 - Nitrogen P=2.5Mpa; 5.81 - Nitrogen P=5MPa; 8.21 – Oxygen; 84.1 - Ethyl Chloride; 86.1 - Ethylene oxide; 87.1 - Ethylene Glycol; 9.71 - Antifreeze.

Results. Thus, production of ethylene oxide by catalytic oxidation is one of the most widespread at the enterprises of the country and the most competitive. This can be explained by the demand for ethylene oxide as an initial raw material for products which are widely used in automotive and aviation transport, chemical, mining, oil, textile and other industries, as well as in agriculture, modern machinery and cosmonautics. Improving production, applying new technologies and introducing changes into the technological scheme of production can promote increase of ethylene oxide production volume and expansion of product assortment made of it.

REFERENCES

1. GOST 12.0.003-74, Hazardous and harmful industrial factors. Classification, M.: Publishing house of standards, 1974.
 2. GOST 12.1.005-88, General Sanitary and Hygienic Requirements to the Working Area Air, Moscow: Standard Publishers, 1988.
 3. Berezkin VG, Alishoev VR, Nemirovskaya IB, Gas chromatography in polymer chemistry, 1972.
 4. Kulakov MV, Shchepkin SI, Automatic control and measuring devices for chemical production, 1961.
 5. Nikitin YuS, Petrova RS, Experimental methods of adsorption and molecular chromatography, 1990.
 6. Planovsky AN, Ramm VM, Kagan SZ, Processes and apparatuses of chemical technology, M.: Chemistry, 1968.
 7. SanPiN 2.2.4.548-96, hygienic requirements for microclimate of industrial premises, Moscow: Russian Ministry of Health, 1997. Technological Regulations.
 8. Volodko OV, Economics of the organization: a textbook / Volodko OV, Grobar RN, Zglui TV, M. 2015.
 9. Zimakov PV, Ethylene Oxide, Moscow: Goskhimizdat, 1946.
-

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА

Соколов И. В., Рябова Т. А., Тарлаковская Е. А.

В статье предложены основные этапы развития производства оксида этилена и факторы, влияющие на бурный рост производства. В статье представлено описание процесса окисления этилена каталитическим методом. Отмечено, что отличительной особенностью метода является использование трегерного катализатора в неподвижном слое. Катализатор может применяться как в неподвижном, так и в псевдооживленном слое. В качестве основного компонента катализатор содержит серебро.

Обоснована многостадийность производства оксида этилена с описания технологической схемы производства. Подтверждено практическое использования каталитического метода окисления этилена на предприятиях.

Ключевые слова: этилен, оксид этилена, производство, каталитическое окисление, технологическая схема, этиленхлоргидридный метод, параметры ХТП, химическая активность.

Сведения об авторах:

Соколов Иван Владимирович

Студент первого курса магистратуры, направление «Химические технологии»,
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

Рябова Татьяна Анатольевна,

Кандидат химических наук, доцент кафедры "Химические и пищевые технологии"
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

Тарлаковская Елена Александровна

Кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Экономика
и Гуманитарные дисциплины», Нижегородский государственный
технический университет им. П. Е. Алексеева

E-mail: mahp@dfngtu.nnov.ru

РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИЗАБОЙНУЮ ЗОНУ ПЛАСТА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ДЕБИТОВ СКВАЖИН

Шылбатыр А.А., Хорошайло Д.В., Жамидулла А.М.

В статье рассмотрены методы разработки ингибитора АСПО для воздействия на призабойную зону пласта с целью увеличения дебитов скважин. При проведении настоящих исследований использованы: метод сравнительного анализа эффективности, теоретические и экспериментальные исследования. Был разработан химический реагент. Были проведены лабораторные работы по изменению вязкости нефти. Были проанализированы лабораторные работы и были подобраны специальные химические вещества для получения результата. Методы или методология проведения работы - при проведении настоящих исследований использованы: метод сравнительного анализа эффективности, теоретические и экспериментальные исследования. Был разработан химический реагент. Были проведены лабораторные работы по изменению вязкости нефти. Были проанализированы лабораторные работы и были подобраны специальные химические вещества для получения результата. Эффективность действия реагента для увеличения нефтеотдачи при опытно-промышленных испытаниях основана на сравнении физико-химических показателей испытуемой скважины (плотность, содержание воды, объем суточной добычи, давление в скважине) до и после применения химического реагента. Научная новизна полученных результатов заключается в том, что выбранные на основе установленных закономерностей воздействия на свойства нефти разработанный химический реагент обеспечивают полное разрушение и растворение АСПО.

Ключевые слова: *нефтяные и газовые скважины, ингибитор аспо EASY-TAI, месторождение Култук, асфальтосмолопарафины, дозирование.*

Многочисленные химические реагенты, в том числе ингибиторы, призванные очищать и предотвращать АСПО, предложенные и используемые в настоящее время, не дают 100%-го положительного результата, а половина из них при небольшой эффективности, оценивается недешево как по капитальным, так и по амортизационным затратам. Для решения данных распространенных проблем, возникающих в следствии возникновения асфальтосмолопарафиновых отложений, необходимо квалифицированно подойти к методам, которые позволяют разработать эффективный химический реагент АСПО.

Среди проблем, с которыми сталкивается нефтяная промышленность Казахстана, да и всего СНГ в последнее десятилетия - ухудшение сырьевой базы: увеличение доли трудно извлекаемой нефти в общем балансе добываемого углеводородного сырья. В связи с расширением использования в технологических процессах подобной нефти все большее значение приобретают проблемы, вызванные низкотемпературными характеристиками этой нефти, такими как высокая температура застывания, вязкость, склонность к образованию асфальтосмолопарафиновых отложений в промышленном оборудовании. Необходимость борьбы с этими негативными явлениями удорожает добычу, снижает пропускную способность

магистральных трубопроводов и приводит к большим перерасходам энергии на перекачку. Затраты на удаление АСПО могут достигать 30% от себестоимости продукции. Накопление АСПО в проточной части нефтепромыслового оборудования и на внутренней поверхности труб приводит к снижению производительности системы, уменьшению межремонтного периода работы скважин и эффективности работы насосных установок. Все это усложняет технологию нефтеобеспечения, повышает стоимость нефти, а скопившиеся в амбарах-хранилищах смолопарафиновые шламы, образовавшиеся при зачистке труб и оборудования, загрязняют окружающую среду, представляют пожаро-опасность и создают серьезную экологическую проблему.

Нефтяное месторождение Култук расположено в Бейнеуском районе Мангистауской области, в 90 км к западу от железнодорожной станции Бейнеу. Месторождение открыто в 1978 г. Нефтенасыщенные толщины 5,7 и 4,9 м, открытая пористость 18%, проницаемость 0,039 и 0,013 мкм². Коэффициенты нефтенасыщенности 0,6 и 0,49. Дебиты нефти 3,5-32,6 м³/сут. Пластовое давление 33,4 МПа. Плотность нефти 832 кг/м³. Нефть малосернистая 0,44%, парафинистая 2,37%, смолистая 5,74%, содержит 1,83% асфальтенов. Анализ эксплуатации месторождения Култук показывает рост образования органических отложений (АСПО) в поровом пространстве продуктивного пласта и, как следствие, ухудшение его фильтрационных свойств. Используемые методы по очистке АСПО являются не эффективными, поэтому для эффективной эксплуатации скважин необходимо разработать многофункциональный химический реагент, который будет предотвращать и очищать от АСПО.

Объект исследования. Объектом исследований являлась нефть с месторождения Култук со скважины №3.

Таблица №1.

Физико-химические свойства разработанных химических реагентов

№	Основной компонент	Содержание акт. вещества, % масс.	Плотность, кг/м ³	Внешний вид	Вязкость, сСт	T _з , °C
EASY-TAI	модифицированный поликаробоксилат, полиакрилат этилен винил ацетат.	25-35%	890 кг/м ³	Прозрачная жидкость От светло черного до светло коричневого	30сСт	Не более -30°C

Выбор химического реагента EASY-TAI для предупреждения и очистки от образования асфальтосмолопарафиновых отложений. Сегодня широко используются в промышленной практике ПАВ при различных технологиях их дозирования, и как показывает промышленный опыт и патентная проработка, неионогенные ПАВ имеют широкое применение для предупреждения образования АСПО, а именно полимеры сложных эфиров. Исходя из этих предпосылок нами были проанализированы известные и применяемые в практике ингибиторы АСПО. Результаты этих испытаний, наряду с другими, подтвердили его ингибирующую способность. Результаты испытаний позволили оптимизировать компонентный состав нового реагента, а также показали его высокую эффективность предупреждения образования АСПО по сравнению с другими известными ингибиторами. Новый реагент-ингибитор АСПО получил условное название EASY-TAI.

В качестве составляющих компонентов ингибитора АСПО (EASY-TAI) были выбраны модифицированный поликаробоксилат, представляющий собой сложный эфир с депрессорно-диспергирующими способностями, содержащий этилвинилацетат и полиалкилакрилат.

Количество сомономера (С) составляет от 25 до 35 мас. %, на основе общей массы полиметакрилатного сополимера.

Данные компоненты были выбраны в связи с широкой применимостью и высокой эффективностью предупреждения образования АСПО. Сополимер этилена и винилацетата (С₅H₉СООН) обладает депрессионными свойствами. В качестве диспергатора используется эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий полиакрилат. Растворитель служит связывающим звеном для лучшего растворения двух компонентов. Таким образом, был разработан ингибитор АСПО (EASY-TAI), содержащий сополимер этилена с α -олефинами или полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот, эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий и растворитель. Разработанный ингибитор обладает диспергирующими и депрессорными свойствами, способный уменьшить температуру застывания нефти в зимнее время и выпадение кристаллов парафина в скважинного оборудовании и ПЗП.

Эффективность разработанного ингибитора описана ниже.

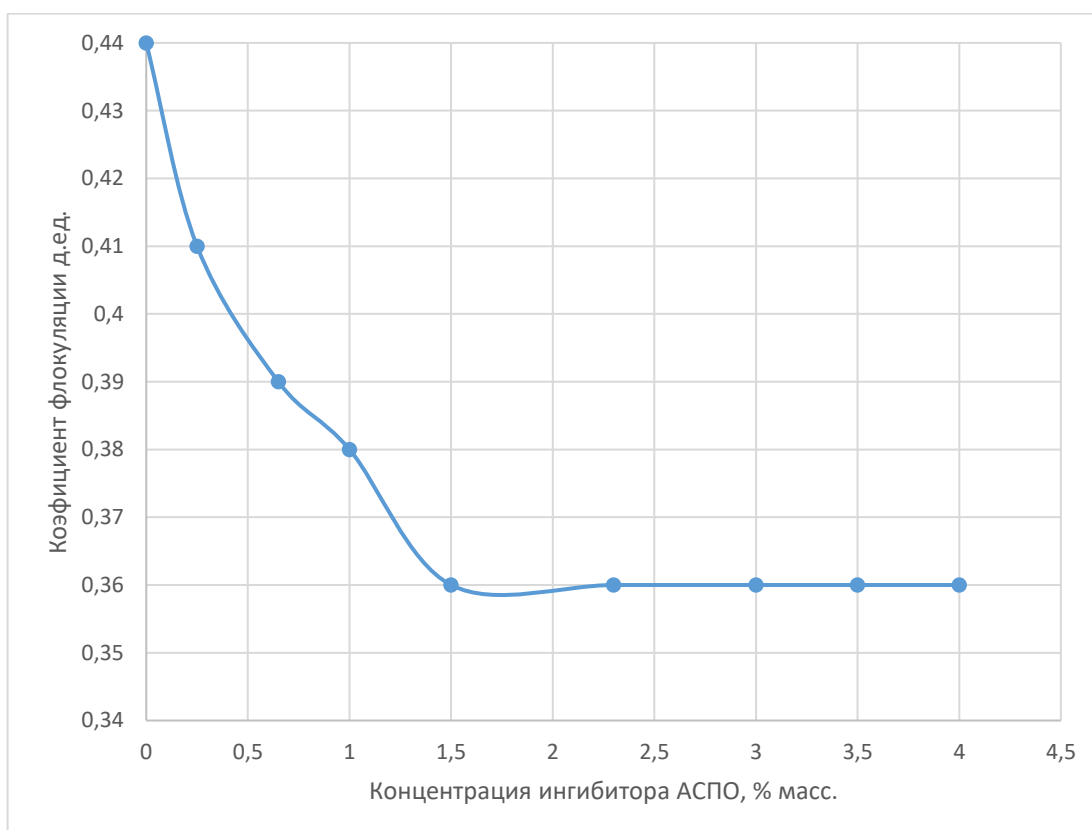


Рисунок 1. Зависимость коэффициента флокуляции асфальтенов в нефти от содержания в ней в различных концентрациях реагента EASY-TAI

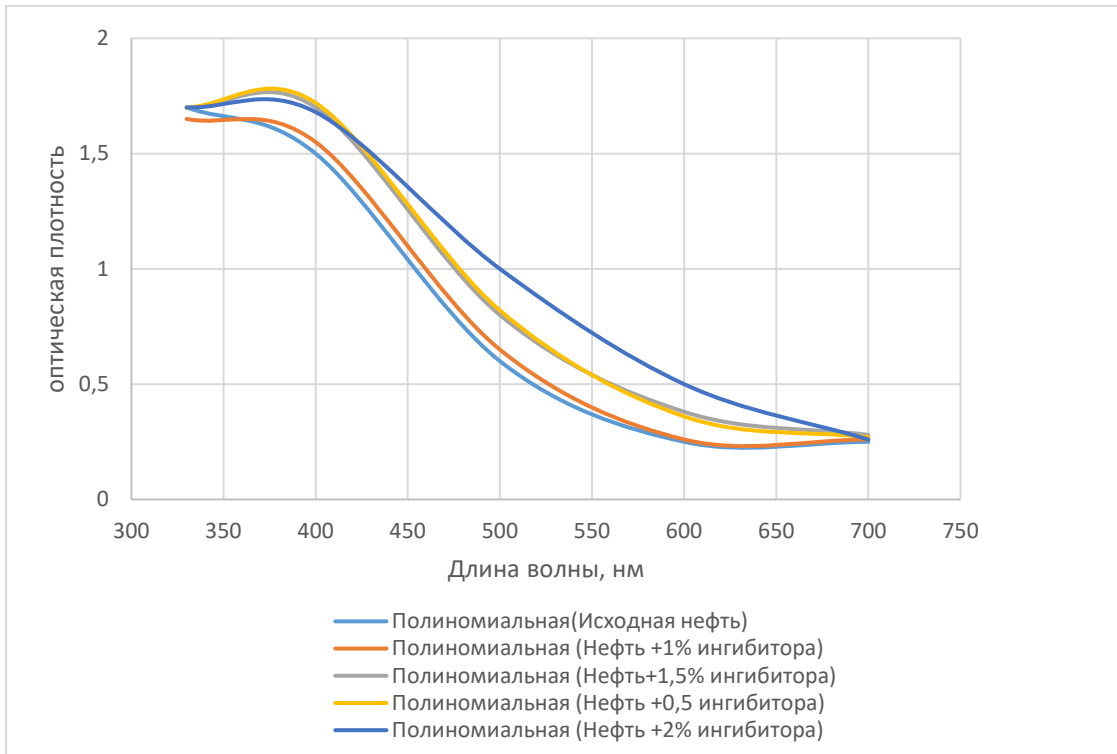


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности от длины волны излучения для исходной нефти и нефти с содержанием EASY-TAI

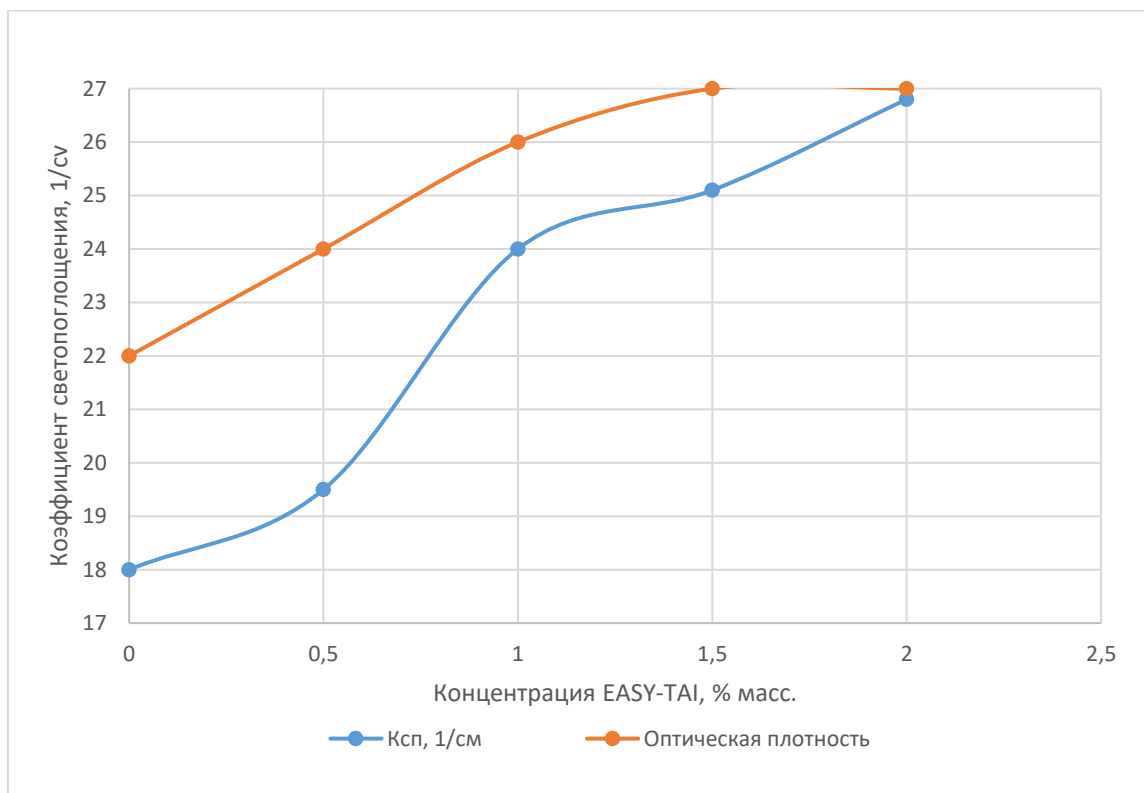


Рисунок 3. Зависимость коэффициента светопоглощения и оптической плотности нефти от концентрации реагента EASY-TAI

Визуальная оценка реагента EASY-TAI при различных температурах. Изменение температуры внешней среды существенно влияет на свойства химических реагентов. В связи с этим необходимо, чтобы при различных температурах ингибиторы АСПО не утрачивали свои свойства и не переходили в разные агрегатные состояния. В ходе лабораторных экспериментов была проведена визуальная оценка модели парафинистой нефти при различных температурах с добавлением и без добавления реагента-ингибитора EASY-TAI. В качестве нефти использовалась модель парафинистой нефти, представляющая собой керосин с добавлением технического парафина (5% масс.), имитирующая нефть Култукского месторождения. Пробы нефти нагревали до растворения парафина в керосине (до 30-40°C). Одну и ту же модель нефти сначала охлаждали поочередно до минус 20°C и минус 10°C, затем выдерживали до комнатной температуры (20°C). Проводилась съемка и визуальная оценка проб моделей нефти с добавлением и без добавления EASY-TAI в нефть.

Нагрев пробы нефти до 60°C. Доведение до стандартной температуры (20°C) показано на рисунках №4,5



Рисунок 4. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Полное растворение парафинов

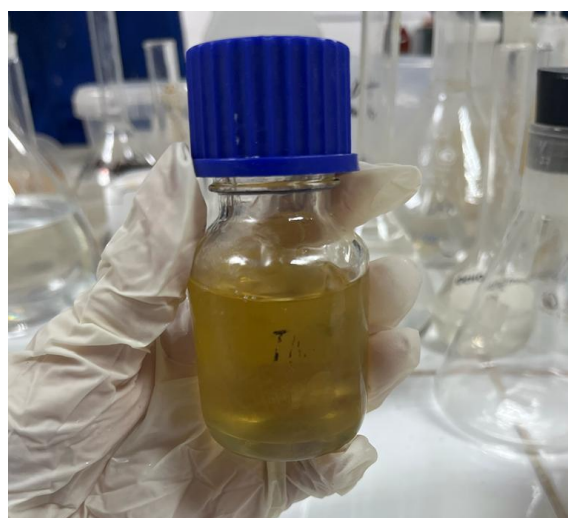


Рисунок 5. Пробы модели нефти без добавления EASY-TAI. Полное растворение парафинов

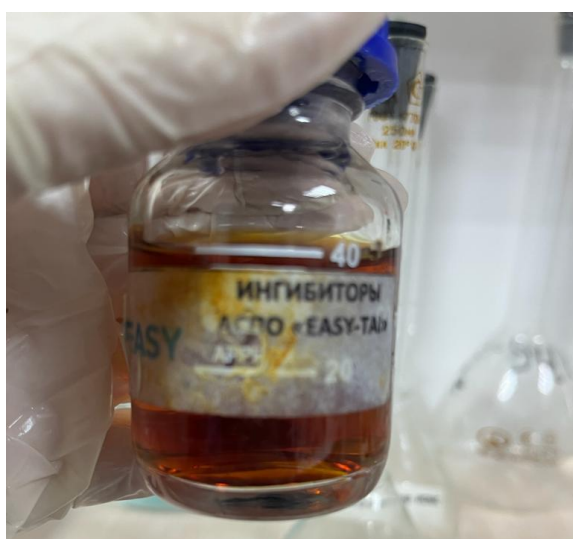


Рисунок 6. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Муть, связанная с охлаждением до минус 20°C. Жидкость не потеряла своей первоначальной текучести

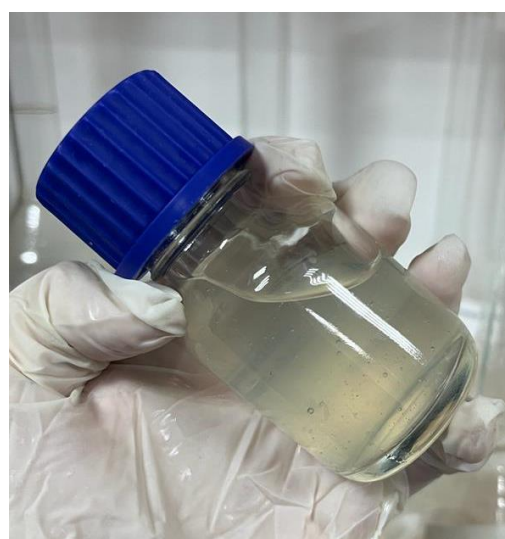


Рисунок 7. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Муть, связанная с охлаждением до минус 20°C. Жидкость не потеряла своей первоначальной текучести

Охлаждение тех же проб до минус 20°C на рисунке №6,7. После выдержки при температуре минус 20°C и доведении до комнатной температуры на рисунках №8,9

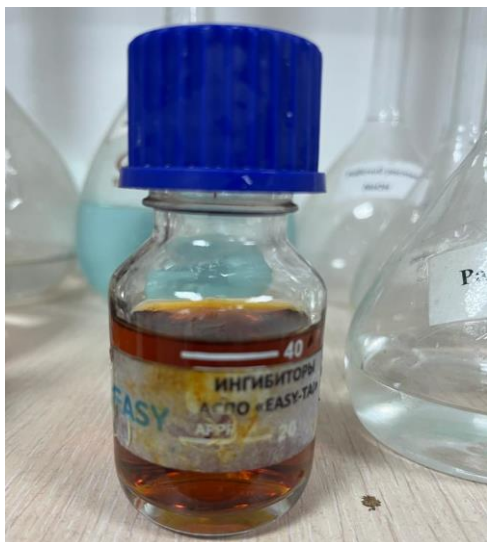


Рисунок 8. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Без осадка

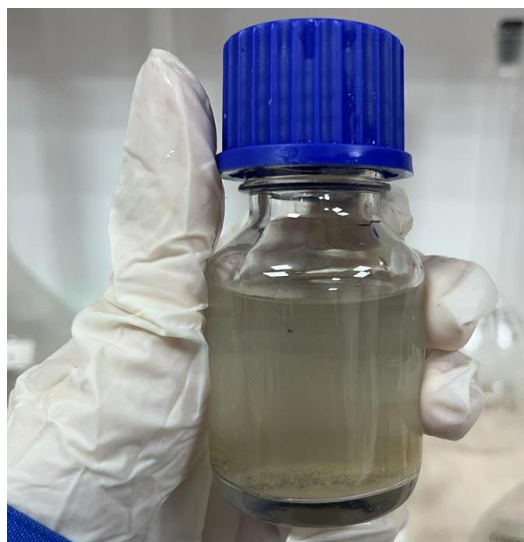


Рисунок 9. Пробы модели нефти без добавления EASY-TAI. Парафин выпал в осадок



Рисунок 10. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Муть, связанная с охлаждением. Жидкость не потеряла своей текучести, однородна



Рисунок 11. Пробы модели нефти без добавления EASY-TAI. Муть, связанная с охлаждением. Жидкость слабоподвижная, вязкая, образовалась граница раздела двух сред

Охлаждение тех же проб до минус 10°C на рисунках №10,11.

После выдержки при температуре минус 10°C и доведении до комнатной температуры (20°C) на рисунках №12,13

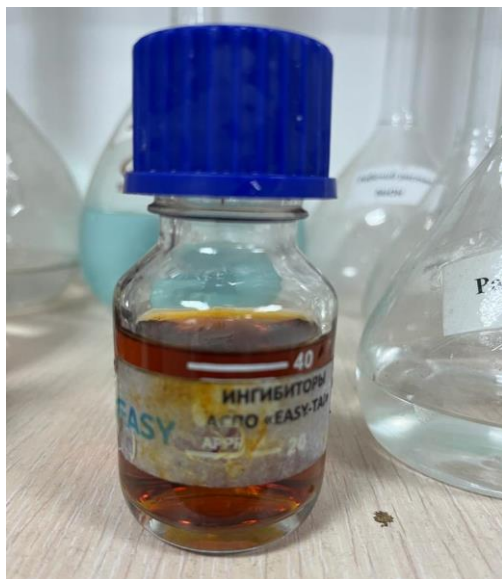


Рисунок 12. Пробы модели нефти с добавлением EASY-TAI. Проба нефти без осадка, однородная



Рисунок 13. Пробы модели нефти без добавления EASY-TAI. Образование границы раздела двух сред, парафин выпал в осадок

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что ингибитор АСПО в составе нефти при изменении температуры дает положительный эффект. Разработанный ингибитор действует как блокатор образования тяжелых парафинов, склонных к оседанию в жидкости под действием гравитационного поля или центробежных сил. Поместив такую пробу после растворения парафинов в жидкости в холодное место при температуре от минус 20°C до минус 10°C, в ней наблюдается лишь незначительная муть, связанная с охлаждением. После нагрева этой пробы до комнатной температуры раствор становится прозрачным. Визуальная оценка эффективности ингибитора EASY-TAI при различных температурах показала, что данный реагент соответствует данным условиям и для лучшего растворения и надежного дозирования в скважину рекомендуется его нагрев до 30-40°C.

Исследование коррозионных свойств реагента EASY-TAI. Одним из требований, предъявляемых к ингибиторам АСПО, является их невысокая коррозионная активность по отношению к металлической поверхности.

Для исследований антикоррозионных свойств разработанного реагента ингибитора АСПО использовалась модель нефти с различным содержанием EASY-TAI (от 0,1 до 2% масс.). Использовалась модель нефти, характерная для нефтяных месторождений Мангистауской области.

Исследование антикоррозионных свойств ингибитора АСПО проводилось в соответствии с ГОСТ 9.908-85, ГОСТ Р 9.905-2007 и ГОСТ Р 9.907-2007. Допустимая коррозионная активность для стали марки Ст-20 в статическом тесте при 20°C не должна превышать 0,2 г/м² · час.

Оценка коррозионной активности EASY-TAI производилась гравиметрическим методом – по потере массы образцов металла. В качестве образцов металла использовались плоские прямоугольные пластинки с размерами 5,0 x 1,2 x 0,025 см, изготовленные из стали марки Ст-20. Перед проведением испытаний поверхность металлических пластин шлифовалась, обезжиривалась, сушилась и помещалась в подвешенном состоянии в колбы с нефтью, содержащей ингибитор АСПО при комнатной температуре (20°C). Параллельно эксперимент проводился при пластовой температуре (37°C).

Время выдерживания образцов составляло 24 часа. Испытания проводились без перемешивания. Скорость коррозии V_c (г/м² · час) вычислялась по формуле:

$$V_c = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (1)$$

где: m_1 – масса металлической пластины до испытания, г;

m_2 – масса металлической пластины после испытания, г;

S – площадь поверхности металлической пластины, m^2 ;

t – продолжительность испытаний, ч.

За результат анализа принималось среднее арифметическое трех параллельных исследований. Результаты определения скорости коррозии представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты определения скорости коррозии ингибитора АСПО в нефти

	Температура, °C	Концентрация EASY-TAI, % масс.				
		0	0,1	0,5	2	1,5
V_c г/ m^2	20	0,0756	0,0325	0,0342	0,0311	0,0318
·час	37	0,1134	0,0362	0,0396	0,0336	0,0324

Как видно из таблицы 2 значения скорости коррозии при температурах 20°C и 37°C не превышает установленный норматив. При добавлении EASY-TAI в нефть выявлена его способность замедлять скорость коррозии (при 20°C в 2,3 раза, при 37°C в 3,3 раза). Ингибитор АСПО в составе с нефтью, может быть рекомендован для месторождений с пластовой температурой 37°C.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Петров А.А. Каталитическая изомеризация углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1960, гл.
2. Петров А.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с
3. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
4. Петров А.А., Красавченко М. И., Михневская А. А., Никитова Н. В., Цедилина А. Л. Нефтехимия, 1969, 9, 651.
5. Васильев Г.Г., Коробков Т.Е., Коршак А.А. и др. Трубопроводный транспорт нефти/Под редакцией Вайнштока СМ.: Учеб. для вузов: В 2 т. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. - Т. 1. - 407 с: ил.
6. Девликамов В. В., Хабибуллин З.А., Кабиров М. М. Аномальные нефти. М., Недра, 1975, 168 с.
7. П.И.Саннин. Углеводороды нефти. -Успехи химии, 1976, Т.45, №8, с.1361- 1394.
8. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. - М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. - 288 с.
9. Переверзев А.Н., Борданов Н.Ф., Рощин Ю.Н. Производство парафинов. - М.: Химия.- 1973.-224 с.
10. Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи. -М.: ВНИИОЭНГ.-1994.-268 с.
11. Р.Мартин, Дж.Уинтерс, Дж.Уильямс. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис. - В кн.Новые исследования в области генезиса нефти и газа. М.: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, -с. 38-78.
12. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин / Н. М. Шерстнев, Л. М. Гурвич, И. Г. Булина и др. -М.: Недра, 1988. - 184 с: ил.
13. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. - М.: Химия, 1986. - 176с., ил.

DEVELOPMENT OF AN INHIBITOR OF ASPHALT, RESIN AND PARAFFIN DEPOSITS TO INFLUENCE THE BOTTOMHOLE FORMATION ZONE IN ORDER TO INCREASE WELL FLOW RATES

Shylbatyr A.A., Khoroshailo D.V., Zhamidulla A.M.

The article discusses methods for developing an ARPD inhibitor to influence the bottomhole formation activity in order to increase well flow rates. When studying real research, the following are used: the method of measuring research results, experimental and experimental studies. A chemical reagent has been developed. Laboratory work was carried out to identify the viscosity of oil. Laboratory work was analyzed and special chemicals were selected to obtain the result.

Keywords: oil and gas wells, inhibitor EASY-TAI, Kultuk field, asphalt-resin-paraffins, dosing.

Сведения об авторах:

Шылбатыр Алтынай Айдоскызы

Химик-технолог, старший научный сотрудник товарищества с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт "STARK"

E-mail: shylbatyraltyнай@gmail.com

Жамидулла Айдос Мирамбекулы

Химик-технолог, старший научный сотрудник товарищества с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт "STARK"

Хорошайло Дмитрий Витальевич

Директор товарищества с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт "STARK"

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Издатель: Общество с ограниченной ответственностью

"Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), Свидетельство серия серия ПИ № ФС 77 - 31640 10.04.2008, **Адрес:** 127473, Москва г., 3-й Самотечный пер., д. 23, кв. 48

Тел. +7 951 528 22 82 E-mail: VAK-info@yandex.ru

Отпечатано в типографии ООО «Издательство «Манускрипт»

Подписано в печать 31.03.2023. Выход в свет 10.04. 2023г.

Тираж 200 экз. Заказ № 04-23/ РС-01. Цена свободная

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статья, направляемая в журнал «ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ», предоставляется в электронном виде в текстовом редакторе Microsoft Word по e-mail: VAK-info@yandex.ru

Файл с текстом статьи должен иметь расширение *.doc или *.docx. Разметка страницы: поля со всех сторон 2 см, ориентация книжная, формат А4. Текст набирается шрифтом Times New Roman, размер (кегель) 14, абзацный отступ 1,25 см, межстрочный интервал полуторный с использованием автоматической расстановки переносов. Аннотация (от 100 до 150 слов); ключевые слова на русском языке (5-8 слов). Название статьи, аннотация, ключевые слова, сведения об авторах должны быть переведены на английский язык.

Исключить громоздкие цифровые и формульные таблицы, а также рисунки, более, чем на 0,5 страницы. Все таблицы и рисунки должны быть в тексте, подписаны, ссылки на них по тексту обязательны.

Список использованной литературы составляется по алфавиту в конце статьи в соответствии с ГОСТ. Ссылки на литературу в тексте отмечаются арабскими цифрами в квадратных скобках.

В статье должны быть указаны следующие сведения о каждом авторе: фамилия, имя, отчество (полностью); место работы и должность; ученая степень; домашний адрес (если необходимо почтовый экземпляр); контактный телефон; адрес электронной почты. Название ВУЗов полностью, без сокращений.

Таким образом, файл должен содержать:

- ✓ индекс УДК
- ✓ аннотацию – 100-150 слов
- ✓ ключевые слова (не более 5-8 на русском и английском языках)
- ✓ название
- ✓ основной текст статьи
- ✓ список литературы

Основной текст рукописи экспериментальной статьи рекомендуется излагать в следующей последовательности:

- **введение** с четким и кратким изложением состояния рассматриваемого вопроса и анализом литературных данных, постановкой цели и задач данного исследования;
- **экспериментальная часть** (применяемые аппаратура, материалы, химические реактивы и методика проведения эксперимента в кратком изложении);
- **результаты** проведенных исследований и их обсуждение;

Все статьи проверяются на ПЛАГИАТ. Процент авторского текста должен составлять не менее 75%. Цитирования не более 25%.

Все поступающие в редакцию материалы должны быть проверены на наличие заимствований из открытых источников (попросту – плагиат), проверка выполняется с помощью системы AntiPlagiat.ru.

Контактные лица:

Ответственный редактор: Жанна Сергеевна, тел., воцап +7951 528 22 82

E-mail: VAK-info@yandex.ru