Таблица 2.

Термодинамические свойства $Er_2Ge_2O_7$, $ErInGe_2O_7$

T, K	C_p (Дж/моль·К)	$H^0(T) - H^0(350K)$, кДж/моль	$S^0(T) - S^0(350)$, Дж/моль·К
$Er_2Ge_2O_7$			
350	234,8	-	-
550	251,7	39,1	406,9
750	264,8	84,2	499,7
950	278,8	132,7	563,6
1050	279,2	157,5	588,8
$ErInGe_2O_7$			
350	242,7	-	-
550	243,5	42,3	444,2
750	256,3	86,9	525,2
950	264,4	135,2	581,2
1050	267,8	160,2	604,1

- 1 Das, K. Study of optical absorption spectra and magnetic susceptibilities of Tm^{3+} -pyrogermanate ($Tm_2Ge_2O_7$) / K. Das, S. Jana, D. Ghosh, B.M. Manclayn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – №16. – P. 310–320.
- 2 Wojciech, A.P. Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors / A.P. Wojciech, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski // Sensors and Actuators A. – 2016. – V. 252. – P. 54–58.
- 3 Li, X. Long-range antiferromagnetic order in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $Er_2Ge_2O_7$ / X. Li, M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C.Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe // Physical review. B: 89. – 2014. – V. 75. – P. 30–40.
- 4 Lu, Y. Er^{3+} doped germanate-tellurite glass for mid-infrared 2,7 μm fiber laser material / Y. Lu, M. Cai, R. Cao, S. Qian, S. Xu, J. Zhang // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – V. 171. – P. 73–81.
- 5 Flux growth of the rare-earth germanates / B. M. Wanklyn // Journal of materials science. – 1998. – №16. – P. 310–320.
- 6 Standnicka, K. Structure and absolute optical chirality of thulium pyrogermanate crystals / K. Standnicka // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – V. 2. – P. 4795–4806.
- 7 Xin, W. Highly Tm^{3+} doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser / W. Xin, T. Guowu, Y. Qi, C. Xiaodong, Q. Qi, Z. Qinyuan, Y. Zhongmin // Scientific Reports. – 2016. – №6. – P. 351–361.
- 8 Hallas, A.M. Phase Competition in the Palmer-Chalker XY Pyrochlore $Er_2Pt_2O_7$ / A.M. Hallas, J. Gaudet, N.P. Butch, X. Guangyong, M. Tachibana, C.R. Wiebe, G.M. Luke, B.D. Gaulin // Physical review letters. – 2017. – V. 119. – P. 187–193.
- 9 Solovyov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – V. 37. – P. 743–749.

Сатаева С.С., Иргалиева А.М.

Использование депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств мазута

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана
(Республика Казахстан, Уральск)

doi: 10.18411/sr-10-12-2018-24

idsp: sciencerussia-10-12-2018-24

Аннотация

В работе рассмотрены топочные мазуты Шымкентского и Атырауского НПЗ. Для улучшения физико-химических свойств мазута использованы депрессорные присадки Keroflux-3501 и POLYFLOU-64. Исследованы основные низкотемпературные свойства топочного мазута: плотность, вязкость, температура вспышки, температура

застывания, теплота сгорания, кислотность. Показано, что после добавления присадок эксплуатационные характеристики мазута улучшаются.

Ключевые слова: топочный мазут, депрессорные присадки Keroflux-3501 и POLYFLOU-64, плотность, вязкость, температура вспышки, температура застывания, теплота сгорания.

В последние годы в Республике Казахстан введены в эксплуатацию месторождения нефти и газовых конденсатов (Тенгизский, Карашыганакский, Жанажолский, Кумкольский и др.), на прикаспийском шельфе открыты крупные месторождения как Кашаган, Курмангазы и другие. Нефти и газоконденсаты новых месторождений РК в основном представляют собой высоковязкое углеводородное сырье со значительным содержанием парафиновых углеводородов, меркаптановых сернистых соединений, металпорфиринов, которые требуют нетрадиционных подходов к их переработке. Разработка рациональных вариантов переработки различных фракций нефтей и газоконденсатов новых месторождений позволяет эффективно решать задачу удовлетворения потребности страны в высококачественных моторных и печных топливах, смазочных маслах, в нефтяном коксе и в сырье для нефтехимического синтеза.

Сегодня спрос на печное топливо растёт с каждым годом. Оно используется как крупными производствами, так и частными заказчиками в качестве топлива для котлов отопления. Широкая сфера применения печного топлива объясняется высокими показателями теплоотдачи, экономичностью и, конечно же, низкой ценой.

Необходимость в альтернативном виде топлива, которое стало бы достойной заменой бензину, керосину и соляре, существует достаточно давно. Над этой проблемой десятилетиями трудятся ученые по всему миру. Печное топливо появилось сравнительно недавно, однако уже успело завоевать огромную популярность. Сферу его применения сложно назвать широкой, однако, для обогрева жилых и коммерческих помещений оно используется повсеместно. Главными преимуществами печного топлива является высокая теплотворная способность и сравнительно небольшая стоимость.

Сегодня часто в качестве печного топлива применяют мазут – это вязкая темно-коричневая жидкость остаток после выделения из нефти или продуктов её вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350-360⁰С. Мазут представляет собой смесь углеводородов с молекулярной массой от 400 до 1000. Его свойства во многом зависят от того, из какой нефти он был произведен [1].

Для улучшения качества печного топлива наиболее перспективным и экономически выгодным является использование депрессорных присадок. Депрессорные присадки способны обеспечить нормальную работу двигателей при отрицательных температурах окружающей среды. На качество печного топлива влияет химический состав, поэтому подбор эффективного депрессора для конкретного печного топлива индивидуален. Депрессорные присадки позволяют также не только выпускать топливо, соответствующее современным требованиям, но и получать высокий уровень качества при минимальных затратах.

По своему химическому строению депрессаторы представляют собой сополимеры этилена с винилацетатом. Все более широкое применение находят депрессорно-диспергирующие присадки, так называемые «два в одном». Печные топлива, содержащие только депрессорные присадки способны расслаиваться при холодном хранении на два слоя: верхний - прозрачный, нижний – мутный (парафиновый слой), последний попадает на фильтры грубой и тонкой очистки и забивает их. Диспергатор, кристаллизуясь раньше депрессорной присадки, создает дополнительные центры кристаллизации, в результате чего размер парафинов уменьшается в несколько раз и парафины остаются в топливе во взвешенном состоянии. Существенное влияние на эффективность действия присадки оказывает углеводородный состав печного топлива. Низкотемпературные свойства печного

топлива оценивают по температуре застывания (ГОСТ20287-99), и предельной температуре фильтруемости (ГОСТ22254-00).

Следует отметить, что применение присадок не всегда позволяет достаточно снизить температуры предельной фильтруемости и помутнения, и кроме того может оказаться недостаточно эффективным по причине неблагоприятного углеводородного состава применяемого топлива, что заставляет использовать другие способы улучшения низкотемпературных свойств печного топлива, основанных на удалении нормальных парафиновых углеводородов.

В настоящее время низкотемпературные свойства печного топлива изучены с использованием зарубежных депрессорно-диспергирующих присадок фирм: Clariant Dodiflow-4556, 4557 и BASF – Keroflux ES 6200, ES 6301, в широком диапазоне концентрации. Для достижения желаемых результатов достаточно 50-500 мг/л присадки. Присадки вводят либо в товарной форме, либо в разбавленном виде с подходящими углеводородами. Для обеспечения полного смешивания присадки и топливо должны иметь температуру порядка 50 °С.

В условиях нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), где перерабатывается парафинистая нефть, одним из эффективных способов улучшения низкотемпературных свойств печного топлива является применение высокоэффективных депрессорных присадок таких как Keroflux-3501 и POLYFLOU-64. Данные присадки снижают температуру застывания, практически не влияют на температуру помутнения и коэффициент фильтруемости. Принцип их работы заключается в замедлении роста кристаллов парафина. Благодаря этому топливо можно использовать даже в холодное время года [2].

Используемая на Шымкентском НПЗ технология висбрекинга не обеспечивает достаточной эффективности переработки мазута: высокая температура застывания тяжелого парафинистого остатка не позволяет добиться высоких выходов легких продуктов переработки. Применение широко распространенной технологии замедленного коксования к высокопарафинистому сырью также связано с серьезными проблемами. Известно, что светлые фракции, полученные при коксовании, характеризуются низким качеством из-за высокого содержания олефинов и требуют значительных затрат на их дальнейшее облагораживание. Кроме того, обработка высокопарафинистого мазута на установках замедленного коксования не может гарантировать и достаточно высокого качества кокса [3].

В настоящей работе определены некоторые наиболее важные характеристики топочных мазутов, взятых с Шымкентского и Атырауского НПЗ. Они относятся к категории тяжелых мазутов марки М 100. Марка мазута характеризует максимальное значение условной вязкости при температуре 50 °С.

К основным физико-химическим показателям мазута относят: плотность, вязкость, температуру вспышки, температуру застывания, теплоту сгорания и кислотность.

Вязкость является важнейшим показателем качества мазута и выражается в единицах кинематической вязкости (в сантистоксах – сСт) или в градусах условной вязкости (ВУ). Кинематическая вязкость определяется как отношение времени истечения из вискозиметра Энглера типа ВУ 200 мл испытуемого мазута при стандартной температуре (для тяжелых мазутов – 80 °С) ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при температуре 20 °С. Значение этого отношения выражают числом условных градусов.

Одним из основных показателей мазута является плотность. Обычно пользуются относительной плотностью (плотностью по отношению к плотности воды при температуре 20 °С). Она составляет $\rho_{20} = 0,99+1,06$. С повышением температуры относительная плотность мазутов уменьшается и может быть определена по формуле: $\rho_t = \rho_{20} / (1 + \beta \cdot (t-20))$, где ρ_t , ρ_{20} - относительная плотность мазута при определяемой температуре 20 °С. β – коэффициент объемного расширения топлива при нагреве на 1 °С; для мазута $\beta = (5,1 \div 5,3) \cdot 10^{-4}$ [4].

За температуру вспышки принимают температуру, при которой пары мазута в смеси с воздухом вспыхивают при контакте с открытым пламенем. Мазут, сжигаемый на электрических станциях, имеет температуру вспышки 90-140°C, у парафинистых мазутов она может снизиться до 60°C, у сырой нефти составляет 20-40°C. Во избежание пожара температура подогрева мазута в открытых системах должна быть ниже температуры вспышки и не выше 95°C во избежание вскипания влаги, находящейся в толще мазута.

Температура вспышки и температура застывания топочного мазута – параметры для превращения его (мазут) в неподвижную массу. Согласно ГОСТ 20287-91 за температуру застывания принимают температуру нефтепродукта, при которой он загустевает настолько, что в пробирке при ее наклоне под углом 45°C остается неподвижным в течение 1 мин. Высокой температурой застывания (25-35°C) характеризуются высокосернистые мазуты с большим содержанием парафинов. Температура застывания оказывает непосредственное влияние на выбор технологической схемы хранения мазута и его транспорт [5].

Снижение теплотворной способности мазута обусловливается повышенным содержанием в его составе серы, азота, кислорода, смол, асфальтенов, золы, механических примесей. При переработке нефти подавляющая часть сернистых соединений (70-90 %) концентрируется в высококипящих фракциях, составляющих основную часть мазута. Теплота сгорания влияет на пожароопасность топлива.

В процессе сжигания мазута и твердого топлива сера окисляется до SO₂ и небольшая ее часть при избытке кислорода в зоне горения образует полный окисел SO₃, создающий коррозионную среду для низкотемпературных поверхностей нагрева [6, 7].

Для улучшения физико-химических свойств топочного мазута использованы присадки Keroflux-3501 и POLYFLOU-64. Присадки добавляли в количестве 5 и 10 мл на 100 мл мазута, т.е. 5 % и 10 %. В табл. 1 приведены результаты анализа мазута с Шымкентского НПЗ до и после добавления присадок Keroflux-3501 и POLYFLOU-64.

Таблица 1

Физико-химические свойства мазута Шымкентского НПЗ до и после добавления присадок Keroflux-3501 и POLYFLOU-64

№	Показатель	Мазут					ГОСТ 10585-2013
		до добавленияпри садки	присадка, %				
			Keroflux-3501		POLYFLOU-64		
			5	10	5	10	
1	Плотность, кг/м ³	910	985	987	985	988	не нормирует- ся
2	Вязкость (условная), мм ² /с	2,4	3,0	3,2	2,8	3,0	не более 6,8
3	Температура вспышки, °С	197	223	225	220	222	не ниже110
4	Температура застывания, °С	34	37	38	36	38	не выше42
5	Теплота сгорания, °С	41376	44554	44871	42332	42362	не менее 40530
6	Кислотность, мг	3	2	2	2	2	не более 5

Из табл. 1 видно, что после добавления присадок плотность мазута увеличивается. Также после добавления присадок мазут становится менее вязкой - это уменьшает расход тепла на подогрев мазута при разгрузке из цистерн, хранении, транспортировке и подаче в котел. Температура вспышки повышается в среднем на 25°C. Несколько улучшается температура застывания. Наблюдается уменьшение кислотности топлива.

Присадки Keroflux-3501 и POLYFLOU-64 были использованы в качестве добавок для улучшения свойств топочного мазута Атырауского НПЗ. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства мазута Атырауского НПЗ до и после добавления присадок Keroflux-3501 и POLYFLOU-64

№	Показатель	Мазут					ГОСТ 10585- 2013
		до добавления присадки	присадка, %				
			Keroflux-3501		POLYFLOU-64		
			5	10	5	10	
1	Плотность, кг/м ³	980	1015	1020	1010	1012	не нормир уется
2	Вязкость (условная), мм ² /с	2,1	2,9	3,0	2,8	3,0	не более 6,8
3	Температура вспышки, °C	158	194	198	190	195	не ниже 110
4	Температура застывания, °C	34	40	40	38	38	не выше 42
5	Теплота сгорания, °C	42099	45630	45670	44840	44860	не менее 40530
6	Кислотность, мг	5	4	4	4	4	не более 5

Как показано в табл. 2 оба присадка влияют на низкотемпературные свойства мазута Атырауского НПЗ приблизительно в одинаковой степени. Закономерности изменения физико-химических свойств после добавления присадок примерно такие же, как и в случае мазута Шымкентского НПЗ.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о возможности применения присадок Keroflux-3501 и POLYFLOU-64 в качестве добавки для улучшения низкотемпературных свойств мазута Шымкентского и Атырауского НПЗ.

1. Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана / Ч.1-2. - Алматы: Ғылым, 1995. – 320 с.
2. Митусова Т.Н., Веретенникова Т.Н. Депрессорные присадки к дизельным топливам // Журнал «Химия и технология топлив и масел». - 1992. № 1. - С. 2-5.
3. Калдыгзов А.Е., Клокова Т.П. «Получение дизельных топлив из парафинистой нефти с использованием депрессорных присадок» В // Тезисы докладов IX Всерос. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» // Москва РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина 2012. - С. 205-207.
4. Характеристики мазута. 89831.html ☐ Электронный
5. Гортышов Ю.Ф., Гуреев В.М., Мисбахов Р.Ш., Гумеров И.Ф., Шайкин А.П. Влияние добавок водорода в топливо на характеристик газопоршневого двигателя при изменении угла опережения зажигания. // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. – 2009. - № 4. - С. 73-74.
6. Калимуллина Д.Д., Гафуров А.М. Влияние тепловых электрических станций на окружающую среду. // Инновационная наука. - 2016. - № 3-3 (15). - С. 91-93.
7. Калимуллина Д.Д., Гафуров А.М. Потребности в водоснабжении и водоотведении на тепловых электрических станциях. // Инновационная наука. - 2016. № 3-3 (15). - С. 98-100.