

УДК 662.74:552

Ж. КАИРБЕКОВ, И. М. ДЖЕЛДЫБАЕВА, Т. З. АХМЕТОВ, М. З. ЕСЕНАЛИЕВА*ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов,
РГП Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан.

*E-mail: indiko_87@mail.ru

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ТЕРМОХИМИЧЕСКУЮ ПЕРЕРАБОТКУ МАЗУТА С ДОБАВКАМИ СЛАНЦА ПРИ РАЗНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Аннотация. В статье приведены результаты влияния ультразвукового воздействия (УЗВ) на процесс термохимической деструкции мазута в присутствии сланца месторождения Кендерлык при различном интервале давления (3,5-5,5 МПа). Для подбора рабочего давления осуществления термохимической переработки сланца и мазута был проведен ряд экспериментов до и после ультразвукового воздействия. Анализ результатов влияния давления на выход продуктов термохимической переработки показывает, что с ростом давления процесса наблюдается увеличение выхода газа, бензиновой фракции (до 180°C) и дизельных фракций (180-360 °C) до достижения максимальных значений в диапазоне 5,0 МПа. Выход фракций, выкипающих при температурах более 360°C, уменьшается с ростом давления в диапазоне 3,5-5,5 МПа, а затем с повышением давления резко начинает расти. После ультразвукового воздействия при температуре 80 °C, частоте 22 кГц и выдержке 25 мин суммарный выход светлых дистиллятов возрастает до 65,0 масс.%. Это по сравнению без использования УЗВ выше на 10 ед.

Ключевые слова: сланец, мазут, гидрогенизация, Кендерлык, ультразвуковое воздействие, выход жидких продуктов, давление.

Введение. Современные технологии наиболее часто основываются на реализации гетерогенных процессов, протекающих между двумя или несколькими неоднородными средами в системах жидкость – жидкость и жидкость – твердое тело [1].

УЗ колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование (не реализуемое другими способами), увеличивая межфазную поверхность реагирующих элементов. Таков один из механизмов интенсификации процессов в жидких средах. Возникающая под действием колебаний в жидкости кавитация и сопровождающие ее мощнейшие микропотоки, звуковое давление и звуковой ветер воздействуют на пограничный слой и «смывают» его. Таким образом, устраняется сопротивление переносу реагирующих веществ и интенсифицируется технологический процесс. Наиболее интересными из гетерогенных процессов являются процессы УЗ эмульгирования (диспергиро-

вание жидкостей в жидкостях) и диспергирования (получения тонкодисперсных суспензий). Эти процессы связаны с увеличением поверхности взаимодействия и поэтому лежат в основе интенсификации множества других процессов.

Высокая эффективность ультразвуковых технологий в жидких средах обусловлена следующими причинами:

– Условия ввода УЗ колебаний из колебательных систем с помощью металлических рабочих инструментов в жидкости наиболее благоприятные, по сравнению с введением УЗ колебаний, например, в газовые среды. Обусловлено это тем, что удельное волновое сопротивление жидких сред значительно (для воды в 3500 раз) больше чем у газов и поэтому, большая мощность излучается из колебательной системы в жидкость при одинаковой амплитуде колебаний инструмента колебательной системы [2].

В жидких средах возникает и протекает специфический физический процесс – ультразвуковая кавитация, обеспечивающий максимальные энергетические воздействия, как на сами жидкости, так и на твердые тела в жидкостях [1]. Аналогичного по эффективности воздействия физического процесса нет в твердых телах и газовых средах.

– Ультразвуковая кавитация порождает большое количество эффектов второго порядка, которые, в свою очередь, также обеспечивают интенсификацию протекающих технологических процессов.

Эти обстоятельства привели к тому, что ультразвуковое воздействие получило наиболее широкое распространение при реализации технологических процессов, связанных с жидким состоянием реагентов.

Нами изучено в среднечастотном ультразвуковом поле влияние ультразвука на термохимическую переработку мазута в присутствии сланца в различном интервале его концентраций и времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса был использован ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т: частота 22 кГц, амплитуда колебаний с выхода преобразователя 12 мкм, с торца инструмента (акустические волноводы с усилением амплитуды) – 20, 40 и 60 мкм, акустическая мощность 150 Вт при температуре 80 °С.

Образцы суспензий до и после обработки ультразвуком анализировали современными методами [3-5].

В качестве сырья применяли мазут Жанажолской нефти с т.кип. >520 °С со следующими характеристиками: плотность при 20 °С 0,933 г/см³; вязкость 9,8 Сст.; содержание асфальтенов 1,6 и мехпримесей 0,3 масс.%. Термокрекинг проводили во вращающемся автоклаве объемом 2 л при 400-440 °С, рабочем давлении азота 5-8 МПа. В качестве активирующей добавки применяли образцы горючего сланца АО «Кварц» (Кендерлыкского месторождения), дополнительно обогащенного методами флотации и центробежной

сепарации в жидкостях, со следующими характеристиками (масс.%): W^a 1,2-1,3; A^d 18-22; S^d 1,7-1,8 C^{daf} 74,2-74,7; H^{daf} 8,9-9,0; S^{daf} 1,2-1,4; N^{daf} 0,4-0,5; Q^{daf} 14,5-15,0. В составе минеральной части кендерлыкского сланца преобладают соединения кремния (58,2 масс.%) и алюминия (17,2 масс.%) [6-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние давления на процесс термохимической переработки мазута в смеси со сланцами. Этот цикл исследований вызван тем, что законсервированные на большинстве отечественных НПЗ мощности по термическому крекингу мазута работали при 470-530 °С и давлении 4-6 МПа.

Установлено, что рабочее давление оказывает определенное влияние на термолит мазута. Этот вывод подтверждают результаты, представленные в таблицах 1, 2.

Экспериментально показано, что лишь увеличение давления процесса с 3,5 до 5,5 МПа на примере термохимической переработки мазута и сланца, подвергнутых УЗВ, способствует возрастанию прироста светлых дистиллятов с 56,2 до 65,0 масс. % (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Влияние давления на термохимическую переработку мазута со сланцем.
Условия: 10 масс. % сланца, 415 °С, 60 мин, без УЗВ

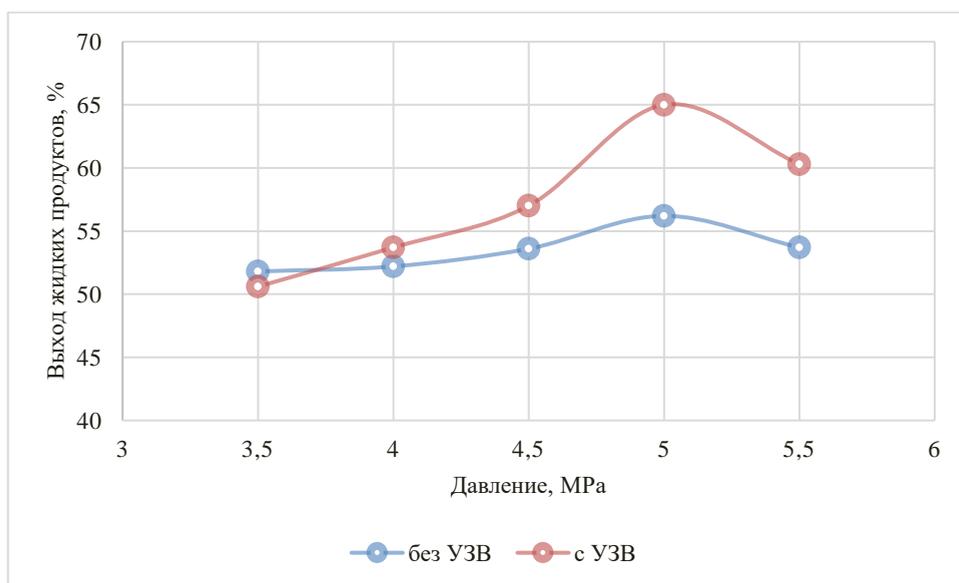
Показатели	Давление процесса, МПа				
	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Выход продуктов, масс. %:					
Газ	5,3	5,2	5,6	5,8	5,5
Фракция до 180 °С	12,8	13,3	13,7	15,0	14,3
Фракция 180-360 °С	39,0	38,9	39,9	41,2	39,4
Фракция >360 °С в том числе кокс	42,9	42,6	40,8	38,0	40,8
Суммарный выход дистиллятов	51,8	52,2	53,6	56,2	53,7

Таблица 2 – Влияние давления на термохимическую переработку мазута со сланцем.
Условия: 10 масс. % сланца, 415 °С, 60 мин, УЗВ: $t = 80$ °С, частота 22 кГц, 25 мин

Показатели	Давление процесса, МПа				
	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Выход продуктов, масс. %:					
Газ	7,0	7,2	7,1	6,8	7,1
Фракция до 180 °С	12,8	14,3	16,0	19,1	16,5
Фракция 180-360 °С	37,8	39,4	41,0	45,9	43,8
Фракция > 360 °С	42,4	39,1	35,9	28,2	32,6
Суммарный выход светлых дистиллятов, масс. %	50,6	53,7	57,0	65,0	60,3

А при использовании сланца без УЗВ прирост светлых дистиллятов незначителен (при увеличении давления с 3,5 до 5,5 МПа составляет 4,4 %). Увеличение выхода светлых дистиллятов в этом случае достигается в основном за счёт более интенсивного крекинга остаточных фракций с температурами кипения выше 450 °С. Хотя для термических процессов должен бы наблюдаться обратный эффект от увеличения давления (уменьшение газообразования и выхода фракций с т. кип. выше 180 °С), однако тут, по-видимому, имеет место определенный каталитический эффект в виду содержания в сланцах каталитически активных металлов.

По данным таблиц 1 и 2, построен график зависимости суммарного выхода светлых дистиллятов от давления процесса (рисунок).



Зависимость суммарного выхода жидких продуктов от давления (без и с УЗВ)

Из рисунка видно, что выход светлых дистиллятов имеет полиномиальную зависимость от температуры и имеет максимальное значение при давлении 5 МПа.

Несомненно, важна роль и гранулометрического состава используемого горючего сланца. Наиболее активно в процессе термолиза участвуют фракции сланца 0-0,063 мм. В этом случае наблюдается наибольший прирост светлых дистиллятов (60,2 %), хотя это сопровождается более интенсивным коксообразованием (4,2 %) по сравнению с фракцией сланца 0-200 мкм (прирост светлых дистиллятов 53,0 %, коксообразование 3,2 %). В то же время, фракция сланца 0-0,063 мм содержит меньше органической массы по сравнению с фракцией сланца 0-0,2 мм, т.е. обогащена минеральной частью.

Таким образом, анализ результатов влияния давления на выход продуктов термохимической переработки показывает, что с ростом давления процесса наблюдается увеличение выхода газа, бензиновой и дизельных фракций достигая максимальных значений в диапазоне 5,0 МПа. Выход фракций, выкипающих при температурах более 360 °С, уменьшается с ростом давления в диапазоне 3,5-5,5 МПа, а затем с повышением давления резко начинает расти. При этом прирост светлых дистиллятов возрастает примерно вдвое при коксообразовании ниже, чем при обычном термкрекинге мазута. Оптимальными параметрами на основании опытов, проведенных в автоклаве объемом 0,5 л, можно считать: давление 5 МПа, температуру 415 °С, концентрацию добавки 10 масс. %, время изотермической выдержки 60 мин, гранулометрический состав сланца 0-0,063 мм и следующие условия ультразвукового воздействия: 80 °С, частота облучения 22 кГц и время экспозиции 25 мин.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. – М.: Наука, 1973. – 384 с.
- [2] Кикучи Е. Ультразвуковые преобразователи. – М.: Мир, 1972. – 424 с.
- [3] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov V.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2012. – № 4(68). – С. 22-28.
- [4] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov V.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2012. – № 4(68). – С. 126-133.
- [5] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov V.B. The brown coal and combustibile slate(s) thermocatalytic processing of the “Kenderlyk” deposit // European Journal of Natural History. – 2012. – No. 5. – P. 17-18.
- [6] Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Байжомартов Б.Б., Каирбаева Н.С. Глубокая переработка нефтяных остатков совместно со сланцами // Нефть и газ. – 2013. – № 6(78). – С. 99-104.
- [7] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Гидрогенолизкендерлыкских сланцев // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 50.
- [8] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Совместная термокаталитическая деструкция Кендерлыкского сланца и мазута // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 51.
- [9] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Превращения нефтяного гудрона в присутствии Кендерлыкского сланца // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 52.
- [10] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov V.B. The New Methods of Deep Processing of Oil Residues in Conjunction with Shales // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1079-1080. – P. 103-109.
- [11] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. С. 42-47 <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>

REFERENCES

- [1] Elpiner I.E. Biophysics of ultrasound. M.: Science, 1973. 384 p. (in Russ.).
- [2] Kikuchi E. Ultrasonic Transducers. M.: Mir, 1972. 424 p. (in Russ.).
- [3] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Bulletin KazNU. Ser. him. 2012. No. 4(68). P. 22-28.
- [4] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov B.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Bulletin KazNU. Ser. him 2012. No. 4(68). P. 126-133.
- [5] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov B.B. The brown coal and combustible slate(s) thermocatalytic processing of the "Kenderlyk" deposit // European Journal of Natural History. 2012. No 5. P. 17-18.
- [6] Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Baizhomartov B.B., Kairbaeva N.S. Deep processing of oil residues together with shale // Oil and gas. 2013. N 6(78). P. 99-104 (in Russ.).
- [7] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Hydrogenolysis of the Kenderlykshale // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 50 (in Russ.).
- [8] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Joint thermocatalytic destruction of Kenderlyk shale and fuel oil // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 51 (in Russ.).
- [9] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Transformations of oil tar in the presence of Kenderlyk shale // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 52 (in Russ.).
- [10] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The New Methods of Deep Processing of Oil Residues in Conjunction with Shales // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1079-1080. P. 103-109.
- [11] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. P. 42-47 <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>(Eng)

Резюме

Ж. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаева, Т. З. Ахметов, М. З. Есеналиева

**ӘРТҮРЛІ ҚЫСЫМДА ТАҚТАТАС ҚОСПАЛАРЫ БАР МАЗУТТЫ
ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУГЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҢ ӘСЕРІ**

Бұл мақалада Кендірлік кен орнының тақтатасының қатысуымен мазуттың термохимиялық деструкциясы үрдісіне әртүрлі қысым интервалында (3,5-5,5 МПа) ультрадыбыстық өңдеудің (УДӨ) нәтижелері келтірілген. Тақтатас пен мазутты термохимиялық өңдеуді жүзеге асырудың жұмыс қысымын таңдау үшін ультрадыбыстық өңдеуге дейін және одан кейін бірқатар тәжірибелер жүргізілді. Термохимиялық қайта өңдеу өнімдерінің шығымына қысымның әсер ету нәтижелерін талдау үрдіс қысымының өсуімен газдың, бензин фракциясының (180°C дейін) және дизель фракцияларының (180-360 °C) шығымы 5,0 МПа қысымда ең жоғары мәндерге жеткендігін көруге болады. 360 °C-тан жоғары температурада қайнайтын фракциялардың шығымы 3,5-5,5 МПа аралығындағы қысымның жоғарылауымен азаяды, содан кейін

қысымның жоғарылауымен күрт өсе бастайды. 80 °C температурада, 22 кГц жиілікте және 25 минут аралығында ультрадыбыстық өңдеуден кейін жарық дистилляттарының жалпы шығымы 65,0 масс.% дейін артады. Бұл УДӨ қолданбағандағымен салыстырғанда 10 бірлікке жоғары.

Түйін сөздер: тақтатас, мазут, гидрогендеу, Кендерлік, ультрадыбыстық өңдеу, сұйық өнім шығымы, қысым.

Summary

Zh. K. Kairbekov, I. M. Jeldybayeva, T. Z. Akhmetov, M. Z. Essenalieva

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THERMOCHEMICAL PROCESSING OF FUEL OIL WITH SHALE ADDITIVES AT DIFFERENT PRESSURES

This article presents the results of the influence of ultrasonic exposure (UE) on the process of thermochemical destruction of fuel oil in the presence of shale of Kenderlyk field at different pressure intervals (3.5-5.5 MPa). A number of experiments were performed before and after ultrasonic exposure to select the working pressure for thermochemical processing of shale and fuel oil. Analysis of the results of pressure influence on the yield of thermochemical processing products shows that with increasing process pressure there is an increase of yield of gas, gasoline fraction (up to 180°C) and diesel fractions (180-360 °C) reaching maximum values in the range of 5.0 MPa. The yield of fractions that boil off at temperatures more than 360 °C are decreased with increasing pressure in the range of 3.5-5.5 MPa, and then begins to grow sharply with increasing pressure. After ultrasonic exposure at a temperature of 80 °C, a frequency of 22 kHz and 25 minutes of soaking the total yield of light distillates increases to 65.0 mass%. This is 10 units higher than without the use of UE.

Keywords: oil shale, fuel oil, hydrogenation, Kenderlyk, ultrasonic exposure, liquid product yield, pressure.

Information about authors:

<i>Kairbekov Zhaksyntay</i>	Doctor of Chemical Sciences, Professor. Non-commercial joint-stock company “Al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; zh_kairbekov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0255-2330 .
<i>Jeldybayeva Indira Mukhametkerimovna</i>	PhD-doctor, leading researcher. Non-commercial joint-stock company “al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; indiko_87@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-1524-4046 .
<i>Akhmetov Tleuken Zeinikenovich</i>	Doctor of Technical Sciences, Professor. Association of "Nuclear Society of Kazakhstan"; takhmetov1947@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9096-8813
<i>Yessenaliyeva Manshuk Zeinullaevna</i>	Candidate of Chemical Sciences, leading researcher. Non-commercial joint-stock company “al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; yessenalieva@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-0817-2048