

Мазуты продолжают играть важную роль в топливно-энергетическом балансе России. Согласно проектам Энергетической стратегии России, даже в случае самых жестких ограничений, добыча нефти в 2020 г будет на уровне 450-520 млн. т. Свыше 30 % добываемой нефти в процессе ее переработки переходит в топочный мазут, основным потребителем которого являются электростанции и котельные. Анализ структуры топливно-энергетического баланса России показывает, что основой электроэнергетики остаются тепловые электростанции, удельный вес которых в структуре установленной мощности отрасли сохраняется на уровне 60-70 %. В последние годы наметилась тенденция к ухудшению свойств жидкого котельного топлива, что вызвано углублением переработки нефти, с ростом объемов получения высококачественных легких нефтепродуктов, при этом доля гудрона и тяжелых нефтепродуктов в котельном топливе растет [1]. Снижение качества мазута для потребителя означает ухудшение его физической стабильности и уменьшение эффективности горения. При хранении мазутов увеличивается количество осадков в емкостях, при эксплуатации котлового оборудования снижается эффективность его работы, а с дымовыми газами в окружающую среду выбрасывается повышенное количество сажи. Необходимость решения взаимосвязанных задач экономии топлива, улучшения технико-экономических показателей котельных агрегатов, уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу требует изыскания эффективных способов воздействия на процесс горения топлива. Данная проблема существенно осложняется тем, что в настоящее время котельные установки отопительных и отопительно-производственных котельных почти повсеместно снабжаются мазутом тяжелых марок, которые, как правило, во многих случаях имеют низкие характеристики. В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах, ТЭС и котельных практикуются множество методов по решению данной проблемы, среди которых наиболее распространенными являются «холодное» хранение, «облагораживание», многократная циркуляция и рециркуляция, обработка мазута в кавитационном реакторе с последующим получением ВМЭ, дополнительное введение в топливную эмульсию атомов водорода [2]. Показателем повышения качества низкосортного топлива является активизация и интенсификация процесса его сжигания в котлах. Очевидно, что технология топливоподготовки должна быть реализована в комплексе, включающем хранение, обработку, фильтрацию и другие технологические процессы подготовки жидкого топлива ухудшенного качества. При перегрузке и хранении мазута традиционными способами потребитель получает мазут с повышенным содержанием влаги. Обводненный мазут, содержащий твердые фракции, имеющий повышенную температуру вспышки и другие отклонения от норм, нарушает режим горения, загрязняет поверхности нагрева, повышает недожег топлива, образует отложения несгоревших частиц кокса по газовому тракту, приводит к обрыву факела и

аварийному останову оборудования [1-6]. Отстаиванием можно выделить взвешенные частицы с плотностью, большей или меньшей плотности жидкости определенного размера. Примеси меньшего размера удалить практически невозможно, поскольку приходится увеличивать продолжительность разделения суспензий или эмульсий до нескольких суток, что экономически нецелесообразно. Продолжительность отстаивания определяется по скорости осаждения взвешенных частиц, которая находится в зависимости от их размера, формы и плотности. Отстаивание является самым простым, наименее энергоемким и дешевым методом обезвоживания мазутов. Однако, отстаивание возможно только для легких мазутов, плотность которых ниже плотности воды. Для тяжелых топочных мазутов (например, М100, М200 и т.д.) такой способ обезвоживания неприемлем. На сегодняшний день проблема обезвоживания топочных мазутов является весьма актуальной среди его потребителей. Одним из распространенных методов обезвоживания нефтяных топлив является разрушение эмульсий с применением деэмульгаторов. Современные высокоэффективные реагенты для нефтедобычи представляют собой многокомпонентные композиции, часто обладающие мультифункциональностью. Причем используемые в производстве компоненты не только играют отведенную им роль, но и обладают синергетическими свойствами, что и позволяет добиться требуемых эксплуатационных свойств реагента в целом. Для производства нефтепромысловых реагентов такого уровня необходим большой ассортимент высококачественного сырья, многие виды которого в настоящее время в России не производятся. Для разрушения стабильных эмульсий, встречающихся при нефтедобыче и обычно состоящих из различных количеств воды или соляного раствора, диспергированных в дисперсионной масляной фазе и стабилизированных другими компонентами, а также стабильных эмульсий, образующихся при нефтепереработке, используются деэмульгаторы, представляющие собой ПАВ различной химической природы. Широта ассортимента деэмульгаторов обусловлена рядом объективных факторов, а именно, разнообразием физико-химических свойств нефтей и пластовых вод, изменением состава и свойств стабилизаторов нефтяных эмульсий из-за внедрения в практику добычи нефти различных методов и приемов повышения нефтеотдачи пластов, что приводит к образованию различных эмульсий, стабилизированных различными химическими и механическими примесями. В настоящей статье приведены результаты исследования по влиянию на технологические свойства топочных мазутов марки М-100 присадок на основе деэмульгаторов дипроксамина-157, проксамина-385. Исследования проводились при различных концентрациях присадки (0,1 - 5 % мас.) в широком диапазоне температур (55 - 90 0С) Дипроксамин-производный от амина реагент, получаемый путем последовательного оксиэтилирования и оксипропилирования этилендиамина.  $H-(C_3H_6O)_m-(C_2H_4O)_n (C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-$

$\text{H NCH}_2\text{CH}_2\text{N H}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - \text{H}$  Применяется в качестве активной основы деэмульгаторов и ингибиторов парафиноотложений для нефтяной промышленности, а также в качестве присадки к турбинным маслам. Проксамины (тетроники) –блоксополимерыэтиленоксида, пропиленоксида и этилендиамина. Мол.массаполиоксипропиленовых блоков варьирует от 220 до 6250, причем доля полиоксиэтиленовых блоков может составлять от 20 до 90% по массе. Неионогенные ПАВ представляют собой жидкости (при содержании полиоксиэтиленовых блоков в количестве не более 40% по массе), пасты (более 40%) или воскообразные вещества (более 60%). Обладают высокой эмульгирующей способностью, особенно в жесткой воде при пониженных температурах. Расчетные уравнения и результаты экспериментальных исследований с учетом погрешности эксперимента в графическом виде представлены на рисунках 1 - 6. При построении Рис. 1 - Зависимость условной вязкости мазута М100 от концентрации присадки на основе дипроксамина-157: ■ экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x) = 2.2127243x^2 - 6.3873071x + 8.8964319$ ;  $R^2 = 0,9700229$ ;  $\sigma = 0,2671993$ , где  $y(x)$  - условная вязкость при  $t=90$  , ВУ,  $x$  - концентрация присадки в мазуте, % мас.,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение Рис. 2 - Зависимость температуры застывания мазута М100 от концентрации присадки на основе дипроксамина-157: ■ - экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x) = 16.1400287x^4 - 56.2523611x^3 + 67.3286614x^2 - 38.7390122x + 12.4565847$ ;  $R^2 = 0,9797783$ ;  $\sigma = 0,5727477$ , где  $y(x)$  - температура застывания,,  $x$  - концентрация присадки в мазуте, % мас.,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение расчетных уравнений с помощью пакета прикладных программ AdvancedGrapher 2.2 вычисление коэффициентов выполнено по методу наименьших квадратов. Степень полинома подобрана от 1 до 6, анализируя полученные графические изображения и величину коэффициента детерминации, получена математическая модель в виде уравнения парной регрессии. Результаты экспериментальных исследований влияния деэмульгаторов на скорость и полноту обезвоживания мазута при различных температурах в присутствии присадки в количестве 3-5% (масс.) представлены на рисунке 3-6. Рис. 3 - Мазут М100 + 3 % мас. присадки на основе дипроксамина-157: ■ - экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x) = 4.9090909 \cdot 10^{-4}x^2 - 0.0462606x + 1.1076364$ ;  $R^2 = 0,9417698$   $\sigma = 0,0788055$ , где  $y(x)$  - количество отделившейся воды, мл,  $x$  - температура отстаивания, ,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение Согласно полученным экспериментальным данным, можно предположить следующий механизм влияния исследуемых присадок на реологические свойства мазута: содержащиеся в топочном мазуте парафины (47 %) при понижении температуры легко кристаллизуются, и при определенных размерах и концентрации кристаллы образуют пространственную структуру, в результате

чего топливо теряет подвижность. Прямые исследования процесса ассоциатообразования нами не были проведены, однако аналогичные исследования проводились сотрудниками ООО «ВНИИ НП», ООО «НПФ «Депран», РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина и др. На основе обобщения исследований ученых данных организаций нами было сформулировано предположение по механизму действия карбонатсодержащей присадки на вязкость и температуру застывания топочного мазута, наилучшим образом, описывающим наши экспериментальные данные. Присадка модифицирует поверхности кристаллов парафинов таким образом, что они теряют способность к слипанию, в результате чего снижаются вязкость и температура застывания топочного мазута. Суть механизма действия присадки в мазуте состоит в повышении стабильности гетерогенной системы вследствие уменьшения размера частиц ее дисперсной фазы, а взаимодействие присадок с топливными дисперсными системами происходит по адсорбционному механизму. Согласно полученным экспериментальным данным, можно заключить, что соединения присадки сорбируются на поверхности зарождающихся кристаллов парафиновых углеводородов и препятствует их росту и ассоциации, тем самым оказывая положительное действие на реологические свойства мазута: снижается вязкость и температура застывания топочного мазута[3].

Рис. 4 - Мазут М100 + 5 % мас. присадки на основе дипроксамина-157: ■ - экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x)=7.0909091*10^{-4}x^2-0.0767394x+2.085697$ ;  $R^2 = 0.9647305$ ,  $\sigma = 0.0626323$ , где  $y(x)$  - количество отделившейся воды, мл,  $x$  - температура отстаивания, ,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение

Рис. 5 - Мазут М100 + 3 % мас. присадки на основе проксамина-385: ■ - экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x)=2.1385281*10^{-4}x^2-0.0161061x+0.2777922$ ;  $R^2 = 0,9764174$  $\sigma = 0,0298823$ , где  $y(x)$  - количество отделившейся воды, мл,  $x$  - температура отстаивания, ,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение

Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы углеводородов их ассоциирующая способность возрастает, следовательно, эффективность действия присадок будет повышаться.

Рис. 6 - Мазут М100 + 5 % мас. присадки на основе проксамина-385: ■ - экспериментальные значения, линия - расчетная кривая  $y(x)=2.8484848*10^{-5}x^3-0.0054294x^2+0.3452576x-7.24171$ ;  $R^2 = 0,9950539$ ,  $\sigma = 0,0146021$ , где  $y(x)$  - количество отделившейся воды, мл,  $x$  - температура отстаивания, ,  $R^2$  - коэффициент детерминации,  $\sigma$  - стандартное отклонение

Механизм отделения влаги в мазуте заключается во внедрении в межфазовое пространство деэмульгатораи в вытеснении присутствующих там веществ - стабилизаторов, таких как асфальтены и природные ПАВ, тем самым происходит изменение поверхностного натяжения и соответственно разрушение микроэмульсии. Для наиболее эффективной деэмульсации необходимо

использовать комплекс мер, среди которых и использование деэмульгаторов, и нагревание (с применением подогревателей различных типов), и отстаивание (в специальных отстойниках или ёмкостях промежуточного хранения), воздействие электрических/электростатических полей, импульсные воздействия, фильтрация через специальные пористые материалы. Вывод Топочная присадка на основе дипроксамина-157 и проксамина - 385 могут использоваться как для разрушения стойких эмульсий, так и для улучшения реологических свойств мазутов.

Объясняется механизм влияния присадки на вязкость и температуру застывания топочного мазута. Проверка значимости расчетных уравнений определялась с помощью коэффициента детерминации  $R^2$ . Так как  $R \approx 1$ , то между величинами имеется функциональная (детерминированная) связь. Анализируя полученные данные, можно судить об адекватности полученных расчетных уравнений, описывающих динамику изменения показателей качества мазута в зависимости от концентрации в нем присадки. Проведенные экспериментальные исследования показали высокую эффективность (до 90%) обезвоживания мазутов при помощи водо- и нефтерастворимых присадок на основе дипроксамина-157 и проксамина -385