

3. *Tazhibaeva P.T., Ponamarev D.V.* Large deposits of Kazakhstan. — Almaty, 1980. — 185 p.
4. *Beisenbaev A.M.* Mining-and-geological reference book on development of ore deposits. — Almaty: Rauan, 1997. — 310 p.
5. *Abdullin A.A.* Geology of Kazakhstan. — Almaty, 1981. — 214 p.
6. *Rodygin A.I.* Microstructure analysis of quartz (with the methodical pointing and examples of geological). — Tomsk, 1994. — P. 3–13
7. *Osinski A.V., Lebedev V.V.* Ontogenicheskie methods of assessment of natural raw quartz (piezo-optical and vein quartz) at the scale of the geological survey 1:50 000 // VSEGEI. — 1992. — P. 3–15.
8. *Bronnikov D.M.* Physico-technical and technological problems of development and enrichment of solid minerals: Materials Conf., 1981 // USSR Academy of Sciences. Institute of Problems. complex. Exploitation of Mineral Resources. — M.: IPKON, 1982. — 74 p.
9. Physical properties of mountain breeds and minerals (petrophysics). Reference book of geophysics. — M.: Bowels of the earth, 1984. — 445 p.
10. *Hodakov G.S.* Physics of the grinding. — M.: Nauka, 1972. — 308 p.
11. *Kurec V.I., Usov A.F., Cukerman V.A.* Electro-impulsive disintegration is a method of electrol destruction of materials in operations: Materials of III Congress of CIS Countries of SNG. — M., 2001. — P. 230–231.

УДК 621.7

**Исследование влияния электрогидроимпульсного разряда
на физико-химические свойства высоковязкого углеводородного сырья**
**Investigation of the influence of electro hydraulic pulse discharge on physical
and chemical properties of the high hydrocarbon**

Кусайынов К., Сатыбалдин А.Ж., Хасенов А.К., Тургунов М.М., Мамирбаев Д.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: turgunmurat@mail.ru)

Мұнай және мұнай өнімдеріне сұраныстың көбейіп және мұнай өнімдерін қолдану салаларының күрт дамуы классикалық мұнай кен орындарындағы мұнайдың азайуына байланысты көптеген мемлекеттер алдына бағасы жағынан арзан әрі классикалық жеңіл мұнайға қарағанда қоры анағұрлым көп жоғары тұтқырлықты мұнайды қолдануға және де жоғары тұтқырлықты мұнайды өңдеу мәселелері қолға алынуда. Алғаш рет ТМД елдерінде, оның ішінде Қазақстан Республикасында жоғары тұтқырлықты мұнайды қайта өңдеумен ауқымды зерттеу жұмыстары қолға алынды. Қазіргі кезде алдыңғы қатарда ауыр мұнайдың физикалық-химиялық құрамын жақсартуда мұнайдың ақшыл фракцияларын алу тәсілдеріне термиялық әдістер ғана емес, мұнайды қайта өңдеудің толқынды әдістері ұсынылып жатыр. Жоғары тұтқырлықты мұнайдың органикалық бөлігіне электрогидравликалық разряд толқынымен әсер ету — ауыр мұнайдың физикалық-химиялық көрсеткіштерін жоғарлатудың тиімді жолдары болып табылады.

Nowadays the main reason for rising prices on oil is the constant growth of need for oil and decreasing production of classical oils. Light oils are replaced by high-viscous oils, natural bitums, residual oil products and their sources are several times higher than sources classical oils. High-viscous oils are the source of not only motor oils, but also valuable oil products, such as esters and ethers, and sources of heavy metals — nickel and vanadium. It is also important to note that content of vanadium in high-viscous oils is equal to its content in ores. Complex study and treatment of heavy oils in FIC, namely in the Republic of Kazakhstan was carried out for the first time, whereas formerly they were used mainly for the production of boiler fuel, oil bitums and motor oils. At the present time not thermal, but wave methods of treatment are becoming more and more important in improvement of physical and chemical properties of heavy oil and increasing outcome of light fractions. The most prospective way of improving physical and chemical characteristics of heavy oil, increasing the outcome of light and middle fractions is the wave effect by means of electrohydraulic impact on organic part of high-viscous oil.

Непрерывный рост потребления нефти и нефтепродуктов в связи с прогрессивным развитием нефтепотребляющих отраслей, а также ожидаемым истощением запасов классических нефтей основных месторождений ставит перед многими государствами, которые базируются на ее использовании, задачу радикального изменения технологии ее переработки или замещения на менее дорогую, более

доступную высоковязкую нефть, запасы которой в настоящее время значительные. Высоковязкая нефть является источником производства не только моторных масел, нефтебитумов и котельного топлива, но и ценных нефтехимических веществ, таких как гетероорганические и сульфокислотные соединения, нафтеновые кислоты, простые и сложные эфиры, а также тяжелых металлов — никеля и ванадия. Следует особо отметить, что содержание ванадия в высоковязкой нефти равноценно содержанию его в руде.

Наиболее перспективным путем улучшения физико-химических свойств высоковязкой тяжелой нефти, увеличения выхода легких и средних углеводородных фракций является волновое воздействие электрогидроимпульсным разрядом на тяжелую углеводородную органическую массу высоковязкой нефти.

Электрогидроимпульсный эффект одновременно сочетает в себе сильное механическое сжатие, ультразвуковое и рентгеновское воздействия, а также кавитацию. Образующиеся в процессе разряда электромагнитные поля также оказывают сильное влияние, как на сам разряд, так и на ионные процессы, протекающие в окружающей его жидкости. Под их воздействием происходят разнообразные физические изменения и химические реакции в обрабатываемом материале.

Исследования по улучшению физико-химических свойств высоковязкой нефти с использованием электрогидроимпульса имеют особое теоретическое и прикладное значение для физической химии, а также для процессов нефтепереработки, катализа и теплоэнергетики.

Использование электрогидравлического эффекта в химической промышленности и химическом машиностроении — одно из самых перспективных, но пока и наименее освоенных направлений в развитии электрогидравлики [1].

Электрогидравлические удары способны весьма эффективно и быстро смешивать между собой в виде высокодисперсных эмульсий самые разнообразные вещества, которые затем могут долгое время не расслаиваться [2, 3]. Достижимая дисперсность эмульсий зависит как от свойств самих смешиваемых компонентов, так и от энергии, затраченной на изготовление эмульсии, а при заданной энергии импульса — от времени обработки путем ее воздействия электрогидравлическим эффектом. Эмульсии двух или нескольких несмешивающихся жидкостей могут быть получены различными способами, каждый из которых осуществляется с помощью специального устройства [3].

Нами было исследовано влияние продолжительности обработки ЭГЭ, межэлектродного расстояния в ячейке стендовой установки ЭГЭ, емкости конденсаторной батареи и импульсного напряжения ЭГЭ в стендовой установке на уменьшение кинематической вязкости нефти и увеличение выхода легкой и средней фракций из ВВН.

На рисунке 1 показано влияние продолжительности обработки и межэлектродного расстояния на выход легкой и средней фракций.

Из полученных данных (рис. 1) видно, что электрогидроимпульсное воздействие влияет на выход легкой и средней фракций. При увеличении продолжительности времени обработки ВВН от 4 до 10 мин наблюдается рост выхода легкой и средней фракций с 23 до 53 % (межэлектродное пространство ячейки обработки составляет $L=6-12$ мм).

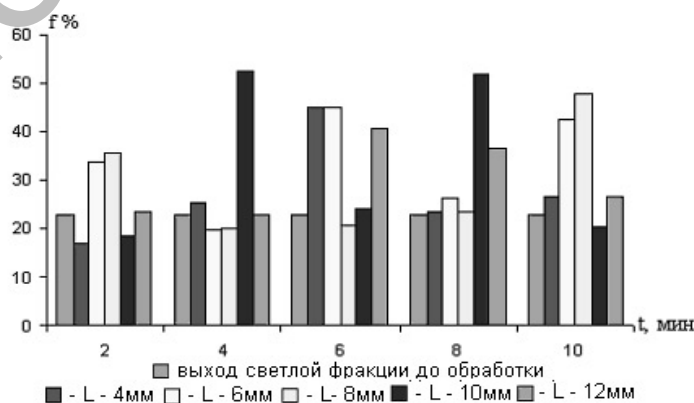


Рис. 1. Влияние продолжительности времени и межэлектродного пространства электрогидроимпульсной обработки на увеличение выхода легкой и средней фракций

На рисунке 2 показано влияние импульсного напряжения, емкости конденсаторной батареи и межэлектродного пространства на выход легкой и средней фракций после обработки электрогидроимпульсными разрядами.

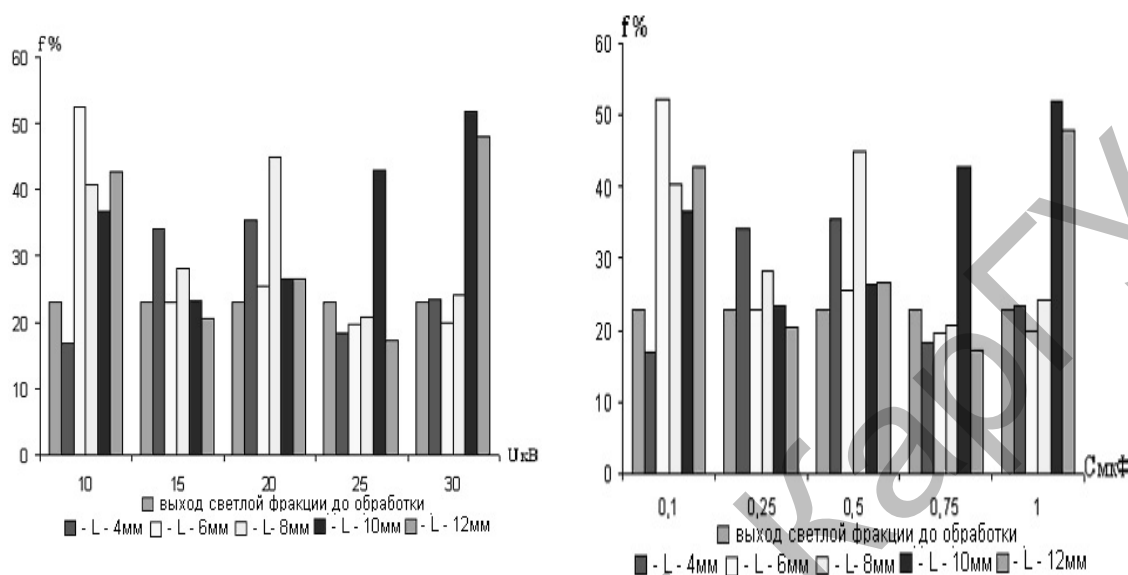


Рис. 2. Влияние разрядного напряжения, емкости конденсаторной батареи и межэлектродного расстояния коммутирующего устройства на увеличение выхода легкой и средней фракций

Приведенные данные (рис. 2) показали, что с увеличением разрядного напряжения от 10 кВ до 30 кВ и емкости конденсаторной батареи от 0,1мкФ до 0,5мкФ при обработке органической массы тяжелой нефти месторождения Каражанбас наблюдается увеличение выхода легкой и средней фракций с 23 до 53 %.

Таким образом, результаты исследования показали, что уменьшение величины кинематической вязкости высоковязкой нефти месторождения Каражанбас происходит при электродном расстоянии в ячейке обработки электрогидроимпульсными разрядами от 4 до 8 мм, а продолжительность времени обработки электрогидроимпульсным воздействием увеличивает выход легкой и средней фракций ВВН при времени выдержки в интервале от 4 до 8 мин, а разрядное напряжение коммутирующего устройства при этом составляет 10 кВ, а емкость конденсаторной батареи 0,1 мкФ [4, 5].

На рисунках 3, 4 представлены микрофотографии твердых остатков, полученных после предварительной обработки ВВН в присутствии каталитических добавок. Микрофотографии твердой фазы сняты на электронно-сканирующем микроскопе JSM 5910 при увеличении в 200 раз.

На микрофотографии (рис. 3) видно, что до обработки электрогидроимпульсным разрядом ВВН полученные твердые остатки остаются недеформированными и имеют острые углы [6].



Рис. 3. Микрофотография Каражанбасской нефти до обработки электрогидроимпульсным воздействием

На рисунке 4 а, б, в показаны микрофотографии твердой фазы, полученные при обработке ВВН с помощью ЭГЭ из Каражанбасской нефти при различном в ней содержании каталитических добавок.

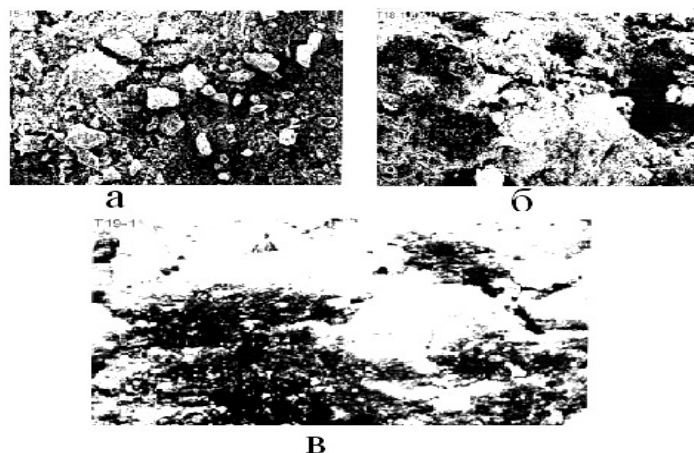


Рис. 4 а, б, в. Микрофотография твердых остатков, полученных из Каражанбасской нефти при различном содержании каталитических добавок после обработки с помощью ЭГЭ (а — 1 %; б — 3 %; в — 5 %)

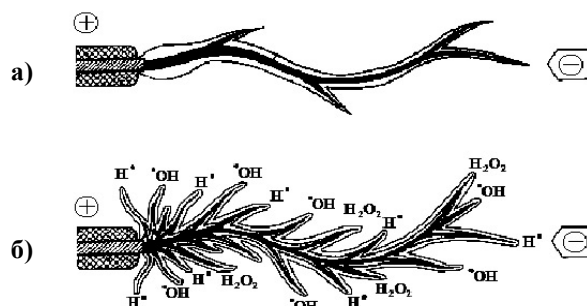
Как видно из рисунка 4 а, б, в, после обработки нефти с помощью ЭГЭ в присутствии каталитических добавок от 1 до 5 % дисперсность твердой фазы резко уменьшается, и на микрофотографии наблюдается полное рассеивание каталитических добавок. Фазовый анализ твердых остатков показал, что в процессе обработки с помощью ЭГЭ в смеси, состоящей из нефти и каталитической добавки пирита, последний восстанавливается до пирротина.

Результаты анализа твердых остатков, полученные с помощью электронного микроскопа, подтверждают литературные данные [6] о том, что в процессе восстановления пирита до пирротина образуется сероводород, который, в свою очередь, начинает распадаться на поверхности образующегося пирротина на два активных гидрирующих радикала: водородный H^{\cdot} и сероводородный HS^{\cdot} .

На основе сказанного выше мы предлагаем следующую схему-механизм процесса воздействия электрогидроимпульсным эффектом на активацию органической массы ВВН.

Основным действующим фактором химического воздействия на предразрядной стадии процесса разряда являются сверхмощные электрические поля, способные растягивать и превращать в диполи все неполярные молекулы, а некоторые из полярных молекул даже разрывать на ионы. Магнитные силы определяют общее число ионов и диполей, участвующих во взаимном противоположно направленном их перемещении, и обуславливают характер этого движения в перпендикулярном к нему направлении, либо, наоборот, раздувая движущиеся потоки зарядов. Отсюда напрашивается естественный вывод о том, что если магнитное поле изменяет концентрацию ионов, а следовательно, и свободных радикалов в том или ином объеме ячейки обработки, то тем самым оно уже превращается в очевидный и достаточно активный фактор химического воздействия [1, 3].

На рисунке 5 показан стример и образование на усах высокорекреакционных радикалов (H^{\cdot} , $^{\cdot}OH$).

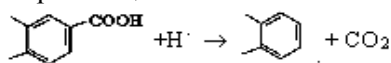


а) стример;
б) усы стримера в газовой оболочке

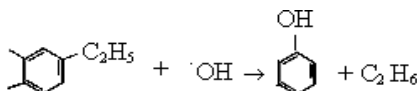
Рис. 5. Стример и образование на усах высокорекреакционных радикалов

При электрогидроимпульсном воздействии на ВВН протекает ряд сильных гидродинамических превращений легкой и тяжелой части нефти, обусловленных появлением в сверхкритических состояниях высокореакционных радикальных частиц типа H^\cdot и $\cdot\text{OH}$, которые вызывают ряд химических реакций [7]:

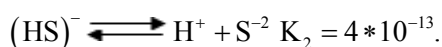
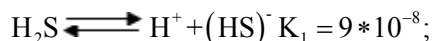
1. Декарбоксилирование без раскрытия цикла



2. Деалкилирование

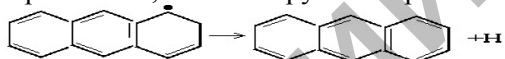


В процессе обработки ВВН с помощью электрогидроимпульсных воздействий выделяется вода, и весь катализатор находится в газовой смеси продуктов деструкции ВВН H_2S , H_2 в присутствии воды. Взаимодействия сероводорода с водой приводят к образованию сероводородной кислоты. Эта кислота слабая и диссоциирует ступенчато:

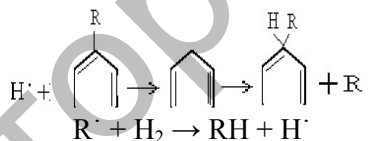


Образование активных водородных ионов (H^+) и сероводородных ионов (HS^-) создает условия для ионного гидрирования тяжелой органической части ВВН.

Как известно в работе [7] в условиях деструкции ТУС, в частности ВВН, образуются высокорекционноспособные радикалы, такие как H^\cdot и $\cdot\text{OH}$, арилы и алкилы. Атомарный водород образуется при высоких температурах из газообразного водорода $\text{R}^\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}^\cdot$ за счет реакции, в которых энергия, необходимая для его образования, компенсируется образованием стабильной системы:



Атомы водорода считаются [8] основными агентами отщепления заместителей по механизму, предложенному М.Г.Гоникбергом



Лимитирующей стадией является присоединение атома H^\cdot , реакция становится цепной в присутствии водорода и происходит генерирование высокорекционных радикалов, $\cdot\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ и CH_3^\cdot , CH_2^\cdot и CH^\cdot .

Таким образом, нами установлено, что в процессе активации тяжелой органической части нефти с помощью электрогидроимпульсного воздействия образование высокорекционных радикальных частиц (H^\cdot и $\cdot\text{OH}$) проходит через две стадии: 1-я стадия — это образование радикальных частиц, которые вызваны образованием стримера; 2-я стадия — это стадия образования радикальных частиц (H^\cdot , $\cdot\text{OH}$) и активных ионов водорода (H^+), которые образуются за счет электропробоя, и они в условиях деструктивной гидрогенизации увеличивают скорость распада тяжелой органической части нефти на непредельные соединения и радикалы. Их стабилизация вызывает высокий выход легких и средних фракций из ВВН.

Внедрение предложенной электротехнологии может представлять большой интерес для разработки как действующих, так и законсервированных месторождений «тяжелой» нефти, основное количество которой находится в различных регионах Казахстана. Кроме того, переработка по предлагаемой технологии тяжелых остатков нефтепереработки позволит значительно увеличить эффективность действующих НПЗ различной производительности.

References

1. Yutkin L.A. Electrohydraulic effect and its application in industry. — L.: Mechanical Engineering, 1986. — P. 41.
2. A. 123 500 USSR. The method of blasting rocks and other materials and device for its implementation / Yutkin L.A., Goltsova L.I. Appl. 04.03.57, 571747/22, publ. in BI, 1959, H 21.
3. Yutkin L.A. Electro effects and some possible applications. — L.: A DSTI, 1959. — P. 16.

4. *Kusaiynov K., Nusupbekov B.R., Satybaldin A.Zh.* Effect of treatment on the structure elektrogidroimpulsnoy heavy hydrocarbon compounds // Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and Experiment: Proceedings of the 6th Intern Conf / ENU. — Astana: ENU Publ., 2008. — P. 267–270.
5. *Kusaiynov K., Nusupbekov B.R., Satybaldin A.Zh.* Effects of electro-hydraulic effect on the composition of oil: International Scientific Conference «Shokhan tagylymy-13». — Kokchetav, 2008. — P. 254–258.
6. *Lipovich V.G.* Chemistry and processing of coal. — M.: Chemistry, 1988. — P. 335.
7. *Gagarin S.G.* Fundamental research on innovations chemistral technology of coal in China // Coke and Chemistry. — 2007. — № 3. — P. 13–15.
8. *Stein S.E.* Chemistry of Coal Conversion // Plenum press. — 1985. — P. 13.

Репозиторий КарГУ