

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова, С.М. Саденко

ХИМИЯ РАБОЧИХ ТЕЛ

Пенза 2014

УДК 628.1 + 662.6/9(035.3)

ББК 30.36:38.32

В35

Рецензенты: проректор по непрерывному образованию Пензенского технологического университета, кандидат технических наук, профессор В.А. Худяков;
доктор химических наук, профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» А.Н. Кошев (ПГУАС)

Вернигорова В.Н.

В35

Химия рабочих тел: моногр. / В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова, С.М. Саденко. – Пенза. ПГУАС. 2014. – 172 с.

ISBN 978-5-9282-1126-4

Рассматривается химия воды, её структура и роль в технологии строительного производства, процессы умягчения и обессоливания воды. Не существует строительного производства без теплогазоснабжения. Поэтому в книге рассматриваются виды топлива, его химический состав, получение, применение, процессы горения топлива.

Монография подготовлена на кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» («Водоснабжение и водоотведение», «Теплогазоснабжение и вентиляция»), аспирантов, преподавателей, научных работников, занимающихся вопросами химии рабочих тел.

ISBN 978-5-9282-1126-4

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014

© Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н., Саденко С.М., 2014

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ХИМИЯ ВОДЫ	7
1.1. Структура и свойства воды	7
1.2. Природные воды. Классификация и свойства.....	28
1.3. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Классификация и краткая характеристика.....	33
1.4. Жесткость воды	36
1.4.1. Умягчение воды	38
1.4.1.1. Методы осаждения.....	38
1.4.1.2. Умягчение воды методом ионного обмена.....	41
1.4.1.2.1. Na-катионирование	44
1.4.1.2.2. H-катионирование	44
1.5. Обессоливание воды	45
1.5.1. Химическое обессоливание воды	46
1.5.2. Термический метод	48
1.5.3. Обратный осмос и нанофильтрация	48
1.5.4. Электродиализ воды.....	51
Глава 2. ХИМИЯ ТОПЛИВА И ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКА	55
2.1. Топливо. Классификация и общая характеристика.....	55
2.2. Газообразное топливо	63
2.2.1. Попутные нефтяные газы	66
2.2.2. Состав попутных газов.....	66
2.2.3. Газы, образующиеся при переработке нефти	68
2.3. Газы термического разложения твердого топлива	70
2.3.1. Газы, образующиеся при газификации топлива.....	71
2.3.2. Воздушный газ.....	72
2.3.3. Водяной газ	73
2.3.4. Смешанные генераторные газы	73
2.3.5. Парокислородный газ.....	74
2.4. Горение газообразного топлива.....	75
2.5. Кинетика и механизм горения компонентов газообразного топлива.....	82
2.5.1. Теплота сгорания	83
2.6. Загрязняющие вещества, образующиеся при сгорании газообразного топлива.....	91
2.7. Жидкое топливо. Нефть и продукты ее переработки.....	93
2.7.1. Химический состав и физико-химические свойства нефти ...	93
2.7.2. Метановые углеводороды нефти	97
2.7.3. Твёрдые парафиновые углеводороды	99
2.7.4. Нафтеновые углеводороды.....	101

2.7.5. Ароматические углеводороды	105
2.7.6. Углеводороды смешанного строения	110
2.7.7 Кислородные соединения нефти.....	112
2.7.8. Сернистые соединения нефти	113
2.7.9. Азотистые соединения нефти.....	117
2.7.10. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти	119
2.7.11. Неуглеродные соединения нефти	123
2.8. Физико-химические свойства нефтей	125
2.9. Нефтяные дисперсные системы.....	128
2.10. Выделение и разделение нефтяных компонентов	131
2.11. Методы выделения и разделения неуглеводородных компонентов	137
2.12. Жидкое топливо, получаемое из нефтей	144
2.12.1. Карбюраторное топливо	145
2.12.2. Дизельное топливо	145
2.12.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД)	147
2.12.4. Котельное топливо	148
2.13. Горение жидкого топлива	149
2.14. Твердое топливо	152
2.14.1. Горение твердого топлива	158
2.15. Превращения соединений серы при сжигании нефтяных топлив.....	161
2.16. Образование бензапирена и способы его предотвращения	162
2.17. Образование оксидов азота при сжигании нефтяных топлив	163
2.18. Способы предотвращения реакции образования оксидов азота при сжигании нефтяного топлива	165
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	169
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	170

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография «Химия рабочих тел» является дополняет ранее изданную монографию «Химия в строительстве» и предназначена аспирантам, преподавателям, научным работникам, занимающимся вопросами химии рабочих тел, а также студентам, обучающимся по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» («Водоснабжение и водоотведение», «Теплогазоснабжение и вентиляция»).

Монография состоит из двух глав.

Первая глава посвящена химии воды. Вода рассматривается как химическое соединения, рассматривается структура воды, факторы, влияющие на структуру воды и влияние структуры воды на ее свойства. Рассмотрены способы умягчения воды: нанофильтрация, обратный осмос и др.

Во второй главе рассматриваются рабочие тела – газообразное топливо, нефть, ее состав и продукты ее переработки. Рассматривается кинетика и механизм горения газообразного, жидкого и твердого топлива. Приводятся продукты сгорания жидкого топлива и способы предотвращения реакции образования оксидов азота при сжигании нефтяного топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Современные здания – это не просто фундамент, стены и крыша, еще и целый комплекс коммуникаций и систем, обеспечивающих комфортную жизнедеятельность и нормальный режим работы людей, находящихся в помещениях. Обеспечивает все эти условия инженерные системы зданий. В это понятие входят: водоснабжение, водоочистка, канализация, отопление. Система теплоснабжения здания предназначена для обеспечения тепловой энергией (теплотой) его помещения. Функционирование системы отопления связано с использованием другого рабочего тела – топлива в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Рабочее тело – это газообразное, жидкое или твердое вещество, с помощью которого какая-либо энергия в данном случае химическая, превращается в механическую работу движения автомобиля или во вращение паровой турбины на ТЭЦ, теплоту и другие виды. Инженерные системы зданий используют только чистую осветленную умягченную воду, а для получения водяного пара используется только обессоленная вода, для получения водяного пара используется газообразное или жидкое топливо, которое с помощью экзотермической реакции окисления кислородом воздуха, превращает воду в водяной пар. Водяной пар обладая колоссальным запасом химической энергии, попадая на лопатки турбин превращает химическую энергию в механическую энергию вращения турбины или в механическую энергию насосов. Из сказанного ясно, что инженерные системы зданий связаны с химической индустрией очистки воды и химией горения топлива.

Глава 1. ХИМИЯ ВОДЫ

1.1. Структура и свойства воды

Вода – самое удивительное вещество в природе, обладающее уникальными свойствами. Вода сильно отличается от своих электронных аналогов по периодической системе: H_2O , H_2Se и H_2Te . Так, температура кипения $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{S} = -60^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{Se} = -40^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{Te} = -2^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} \text{H}_2\text{O} = +100^\circ\text{C}$. Удельная теплоёмкость воды $75,35 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot^\circ\text{C})$ при 20°C (это в два раза больше теплоёмкости льда), а поверхностное натяжение – $72,75 \text{ мН/м}$. Диэлектрическая проницаемость воды высока и равна $80,08 \text{ Ф/м}$. Плотность воды изменяется аномально. До 4°C она увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры – уменьшается. Плотность жидкой воды больше плотности льда. Эти аномальные свойства воды связаны с особенностями строения молекул воды и с межмолекулярным взаимодействием. Молекула воды имеет угловую форму (рис. 1.1).

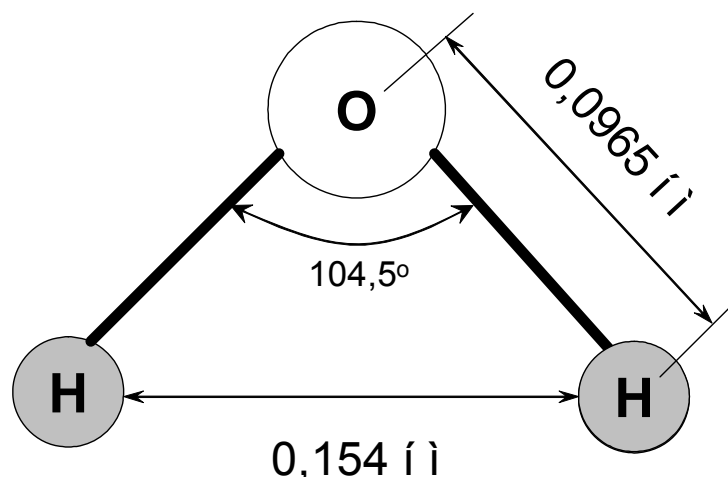


Рис. 1.1. Схема молекулы воды

Эффективный радиус молекулы воды – $0,138 \text{ нм}$, а эффективный диаметр – $0,276 \text{ нм}$. У молекулы воды 10 электронов, которые придают ей электронную асимметрию. Атом кислорода имеет две неподелённые электронные пары, на нем сконцентрирован отрицательный заряд, а на атомах водорода – положительный. Поэтому молекулы воды полярны и представляют собой диполи. Дипольный момент отдельной молекулы воды равен $1,87 \text{ Дебая}$, а в упорядоченной структуре льда дипольный момент молекулы почти в полтора раза больше и составляет $2,60 \text{ Дебая}$.

Молекулы воды образуют между собой и с веществами, содержащими атомы O, F, S, N и т.д., водородные связи. Водородные связи молекулы воды образуют также и с гидроксильными и карбонильными группами, с

двумя разными молекулами, с разными частями одной и той же молекулы. Водородные связи строго направлены в пространстве (рис. 1.2).

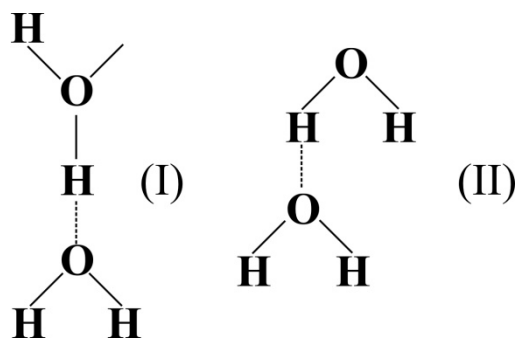


Рис. 1.2. Ориентация молекул воды

Если атом водорода находится на прямой линии между двумя атомами кислорода, то водородная связь прочнее, чем при ее отклонении на некоторый угол. Известен эффект кооперативности водородных связей. Энергия, необходимая для разделения определённого числа молекул воды, связанных водородной связью, больше суммы отдельных водородных связей. Длина водородной связи зависит от структурной геометрии и распределения электронов в молекуле воды.

В настоящее время установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, соединённых водородной связью: $R_{O-H} = 0,1$ нм и $R_{H...O} = 0,176$ нм. Водородная связь оказывается более чем в 1,5 раза длиннее ковалентной связи. При изменении условий длина водородной связи изменяется. При понижении температуры длина водородной связи уменьшается. Так, в структуре льда при понижении температуры на один градус длина водородной связи уменьшается на $1,6 \cdot 10^{-5}$ нм. Длина водородных связей неодинакова у четырех водородных связей, которыми соединены молекулы воды в каркасе: одна имеет длину 0,276 нм, три другие – по 0,292 нм. В процессе возникновения водородной связи происходит смещение центра тяжести электронного облака от атома Н к атому кислорода, ковалентно связанному с атомом водорода. При этом s-орбиталь атома Н частично освобождается для принятия электронов атома кислорода, принадлежащего соседней молекуле воды. Тем самым предрасположенность связи О–Н к образованию водородного мостика О–Н...О характеризуется способностью ее к поляризации под воздействием атомов соседних молекул воды. При образовании водородных связей в структуре воды создаётся сильное внутреннее давление. Энергия водородной связи в воде складывается из несколько типов вкладов. В табл. 1.1 представлены различные вклады в энергию водородной связи в кристалле льда. Энергия водородной связи составляет 18,8 кДж/моль, энергия ковалентной связи О–Н – 459,8 кДж/моль.

Т а б л и ц а 1 . 1

Различные вклады в энергию водородной связи в кристалле льда

Тип вклада	Величина вклада, кДж
Электростатическая энергия	+25,08
Энергия делокализации (ионный резонанс)	+33,44
Энергия отталкивания перекрывающихся зарядовых облаков несвязанных атомов	-35,11
Энергия дисперсных сил	+12,54
Полная энергия водородной связи (теоретическая)	+35,95
Экспериментальное значение водородной связи, найденное из теплоты сублимации	+25,50

Существует несколько моделей структуры жидкой воды. В одной из них жидкая вода имеет рыхлую гексагональную структуру льда с большим числом полостей (ячеек), куда могут разместиться другие молекулы. Структура воды имеет сходство со структурой льда только по своей ближней упорядоченности.

Если координационное число молекул льда N равно 4, то для жидкой воды N при различных температурах различно, но близко к четырем (табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1 . 2

Влияние температуры на координационное число воды

Температура, °С	13	30	62	83
Координационное число	4,4	4,6	4,9	4,9

Рентгенографические и другие методы исследования жидкой воды указывают на возможность существования размытой структуры льда с сохранением пространственной сетки. С этими взглядами согласуется представление о существовании равновесия между пространственным расположением молекул, связанных водородными связями, и свободными молекулами, блуждающими между положением равновесия и заполняющими пустоты, образованные этим расположением.

Вода имеет клатратную структуру. В полостях гексагональной структуры воды находятся молекулы воды. В жидкой воде есть ближний порядок и отсутствует дальний. Время существования или полужизни водородной связи $10^{10} \dots 10^{11}$ с. Образование водородной связи можно рассматривать как промежуточную стадию реакций переноса протона.

Движение молекул в воде осуществляется скачкообразно и требует энергии активации 19,23 кДж/моль (это больше энергии разрыва одной водородной связи).

Перемещение «свободных» молекул воды по пустотам структуры представляет собой трансляционное движение, или самодиффузию воды.

По мнению некоторых ученых в воде следует рассматривать не менее четырех типов скачков, так как в ней существует два чётко различных положения равновесия – в узлах льдоподобных каркасов и в их полостях. Молекула воды может перейти из решётки каркаса либо в другой его узел, либо попасть в полость. Из полости молекулы воды могут перейти либо в другую полость, либо вернуться в узел каркаса. Время оседлой жизни молекулы составляет 10^{-13} с. Это делает воду сходной с твёрдым телом.

Из этого следует, что вода, молекулы которой агрегированы в структурные единицы, представляющие решётку льда, а равно и сам лед – это некая бертоллидная система. Кроме водородных связей, в жидкой воде наблюдается ближнее ион-дипольное взаимодействие и дальнее взаимодействие, обусловленное кулоновскими силами, приблизительно равными 10,45 кДж/моль, и диполь-дипольное взаимодействие молекул воды, приводящее к образованию водородных связей с некоторым обобществлением валентных электронов.

По другой модели жидкая вода – это смесь малого числа различных типов молекул, существующая в данный момент. Это так называемая локальная V-структура. В такой структуре существует два типа молекул воды: один вид молекул находится в кластерах (I тип) и другой – это одиночные молекулы воды, существующие между кластерами (II тип). Кластеры – системы динамические со временем жизни 10^{-10} с – так называемые мерцающие кластеры. При повышении температуры кластеры разрушаются и остаются одиночные молекулы.

Модель Попла – это модель искаженной решётки льда, в которой каждая молекула воды связана с четырьмя другими искаженными, направленными под углом друг к другу водородными связями. Изгиб происходит у неподелённой пары электронов атома кислорода. Увеличение искажения водородных связей приводит к увеличению энергии жидкой воды. По мнению Попла водородные связи в воде вообще не разрываются.

Бернал предложил модель случайной сетки. Он считает, что возможно образование не только тетраэдров из молекул воды, но и пятигранников, шестигранников, восьмигранников и т.д. Образованы эти структуры водородными связями.

Холл предложил двухструктурную модель воды. В соответствии с этой моделью в воде в каждый данный момент времени можно обнаружить и льдоподобные, и плотноупакованные структуры. Под первыми понимаются молекулы воды, соединённые водородной связью в рыхлый трёхмерный тетраэдрический каркас; к плотноупакованным структурам отнесены неассоциированные молекулы, заполняющие пространства между льдоподобными образованиями и находящиеся в каждый момент времени в равновесии с ними. Между неассоциированными молекулами действуют только ненаправленные и очень слабые диполь – дипольные и дисперсион-

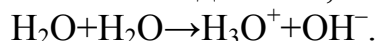
ные силы. Координационное число у таких молекул выше, чем у молекул в льдоподобных структурах, поэтому и плотность неассоциированных частиц жидкой воды оказывается большей. Переход от одной структуры к другой происходит через преодоление некоторого потенциального барьера и сопровождается изменением числа водородных связей.

Льдоподобные ассоциаты молекул воды получили название роев. Рой может содержать как от 2 до 8, так и от 12 до 150 молекул воды. Время существования роя составляет $10^{-10} \dots 10^{-11}$ с. Затем рой разрушается и образуется вновь. Поэтому рои называются мерцающими. Рой – это островки кристаллической структуры.

Самодиффузия в воде происходит по пустотам ее структуры. Из-за трансляционного движения молекулы воды сходят со своих положений равновесия, вследствие чего попадают в пустоты льдоподобных структур и остаются там какое-то время, пока вновь не приходят в трансляционное движение. Молекулы, находящиеся в пустотах, энергетически не равноценны молекулам, находящимся в положении равновесия.

Приведённые модели показывают неоднородность структуры воды. Однако существует и структурно-однородная модель жидкой воды Самойлова, согласно которой ближнюю упорядоченность в воде, то есть взаиморасположение её молекул в непосредственной близости друг от друга, следует рассматривать как слегка нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас, пустоты которого заполнены молекулами воды. В данном случае нельзя выделить в жидкой воде структурно различные участки. Вода является единым целым.

Вода – амфотерное химическое соединение, поэтому возможна реакция:



При 0°C ионное произведение воды равно $K = 0,12 \cdot 10^{-14}$. При повышении температуры концентрации ионов гидроксония и гидроксила OH^- увеличиваются, вследствие этого увеличивается и ионное произведение воды: при 100°C $K = 73 \cdot 10^{-14}$. Подвижность структуры воды в зависимости от температуры количественно выражается средним временем τ , в течение которого молекулы пребывают около одного положения равновесия (при 25°C $\tau \sim 1,7 \cdot 10^{-9}$ с), после чего скачкообразно перемещаются к новому положению равновесия с энергией активации $E = 19,23$ кДж/моль.

Жидкая вода плохо проводит электрический ток, но в электрическом поле ионы водорода обладают аномальной скоростью миграции. Подвижность ионов H_3O^+ равна $36,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Ионы гидроксония переносятся в жидкой воде эстафетно, поэтому подвижность их наибольшая (рис. 1.3).

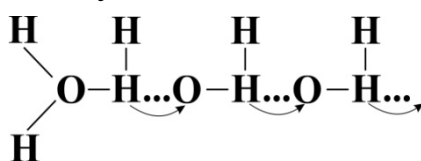


Рис. 1.3. Эстафетный механизм переноса протона в воде

По этому механизму скорость перемещения протона может быть любой, в том числе и равной бесконечности. Однако скорость перемещения H_3O^+ ограничена вследствие осцилляции иона, поэтому происходит миграция не протона, а структуры. Вода – пульсирующая структура.

Подвижность протонов в структуре льда в 100 раз больше, чем в жидкой воде. Это связано с большей упорядоченностью молекул воды в структуре льда. Можно утверждать, что подвижность протона H_3O^+ однозначно связана со степенью упорядоченности молекул воды и растёт с увеличением упорядоченности.

Но не только упорядоченностью структуры воды объясняется большая подвижность протона. Протон – это катион атома водорода, не имеющий электронов вокруг ядра. Отсутствие электронов означает, что радиус протона равен 10^{-15} м, в то время как для других ионов величина радиуса составляет 10^{-10} м. Вследствие малого радиуса протон обладает необычайно сильной способностью поляризовать любую соседнюю молекулу или ион.

Реакции переноса протона считаются простыми, так как представляют собой движение лишённого электронов ядра. Особенность процессов переноса протона состоит в том, что они протекают без существенной перестройки связывающих электронов и без участия сил отталкивания между несвязывающими электронами. Это означает, что протон обладает низкими стерическими требованиями.

Процесс переноса протона отличается от процесса переноса атома водорода, который протекает только при высоких температурах или под действием облучения частицами высоких энергий. В водородной связи протон выступает в качестве связующего звена между двумя атомами кислорода. В химических превращениях в большинстве случаев массы ядер не играют первостепенной роли, так как силы взаимодействия определяются, скорее, электронными и ядерными зарядами, чем массами. Существуют, однако, случаи, когда становится важным то, что протон – легчайший из ядер, масса которого составляет одну двенадцатую часть массы атома углерода.

Водород образует прочные связи со многими элементами. Сочетание малой массы водорода с высокими силовыми постоянными для связи типа X–H приводит к значениям частот колебания этих связей, намного превышающим соответствующие величины для любых других типов связей. Этот эффект показывает большое значение энергии колебательного кванта (20,9...41,8 кДж/моль) для связей, содержащих водород.

Полагают, что движение ядер водорода с достаточной точностью можно описать законами классической механики. Это приближение не подлежит сомнению для большинства ядер, но не для ядер водорода. Поведение протона вследствие его малой массы существенно отличается от поведения других ядер. Данное явление называется туннельным

эффектом. Важным для химии являются магнитные свойства протона, используемые в технике ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Если вода находится в парообразном состоянии, то её можно рассматривать как химическое соединение атома кислорода и двух атомов водорода в виде молекулы H_2O . Если вода находится в жидком или твёрдом состоянии, то это бертоллидная система $(\text{H}_2\text{O})_x$ с переменным значением x .

Вода – это химически агрегированное состояние вещества, и в зависимости от степени и структуры этого агрегирования она обладает разной реакционной способностью. В жидкой воде постоянно протекают ассоциационно-диссоциационные процессы, в результате которых образуются явно неопределённые соединения за счёт различных типов химических связей.

Очень важно видеть разницу между молекулой воды H_2O – дальтоном и бертоллидом $(\text{H}_2\text{O})_x$. Есть много реакций, где дальтонид H_2O и бертоллид $(\text{H}_2\text{O})_x$ выступают как разные реагенты, так как вызывают различие в энергиях активации и скорости химических реакций.

В свете новых представлений о структуре воды гидратация ионов рассматривается не как образование комплекса более или менее постоянного состава $\text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ (n – гидратационное число), а как изменение величины τ до τ_i , показывающее действие ионов на трансляционное движение молекул воды. Если учесть, что $\tau/\tau_i = [\Delta E/RT]$ (где ΔE – изменение энергии активации самодиффузии молекул воды), то количественная сторона гидратации сводится к определению E . Это означает, что гидратация ионов представляет собой взаимодействие ионов с водной средой ближнего окружения ионов. Одни ионы, например, такие как Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Li^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+} , CO_3^{2+} , SO_4^{2-} , OH^{1-} , F^{1-} , взаимодействуют с водой с уменьшением скорости трансляционного движения молекул воды, то есть они тормозят самодиффузию, увеличивая вязкость воды. Это явление получило название *положительной гидратации*, а гидратирующиеся ионы получили название «упорядочивающих ионов». Вблизи этих ионов молекулы воды становятся менее подвижными, чем в чистой воде.

Некоторые ученые отводят особую роль ионам кальция в стабилизации клатратных структур воды, обосновывая это возможностью образования гексааквакомплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в центре которых находится ион кальция. Диаметр этого комплекса равен 0,516 нм, что хорошо соответствует полости клатратной структуры воды. Это приводит к образованию больших метастабильных ионов, влияющих на структуру и свойства воды. Такие ионы играют определённую роль в процессах магнитной обработки воды. В случае хорошо растворимых поверхностно-активных веществ, содержащих полярные группы и гидрофобные радикалы, полярные группы могут замещать молекулы воды в гексагональном каркасе, а гидрофобные

радикалы могут заполнять пустоты. При слабом взаимодействии молекул ПАВ с молекулами воды заполнение пустот гидрофобными радикалами может быть значительным. Максимальная стабилизация структуры воды происходит при полном заполнении полостей молекулами.

Такие ионы, как K^{1+} , Cs^{1-} , ReO_4^{1-} , ClO^{1-} , NO_3^{1-} , SCN^{1-} , Cl^{1-} , Br^{1-} , S^{2-} , наоборот, увеличивают скорость трансляционного движения молекул воды. В данном случае гидратация выражается не в связывании ионами молекул воды, а в действии, которое аналогично влиянию повышенных температур. Это явление получило название *отрицательной гидратации*. Явление отрицательной гидратации повлекло за собой появление новых представлений о механизме электропроводности электролитов, новых величин, характеризующих вязкость и химическую активность воды.

Открытие отрицательной гидратации имеет большое значение для изучения энергетического состояния растворов, выражающегося, прежде всего, в определении ΔE – изменения потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул в структуре раствора. Эта величина оказывает самое непосредственное влияние на коэффициент активности воды, то есть на частоту обмена молекул воды, находящихся в ближнем поле действия иона, и на возмущение основных связей O–H в самой молекуле H_2O : $H-O-H \rightarrow H\dots O\dots H$. Это возмущение оказывает влияние на величины энергии активации реакций, протекающих в водных растворах, где вода проявляет себя как реагент. Возмущением молекул реагентов и растворителя под влиянием химического межмолекулярного взаимодействия в растворах или однокомпонентных жидкостях объясняется каталитическое влияние разных растворителей, добавок и примесей на кинетику межфазных реакций.

Зависимость структуры воды от растворённых в ней ионов позволила Берналу и Фаулеру ввести понятие структурной температуры. Это температура, при которой чистая вода будет иметь ту же внутреннюю структуру и те же физические свойства (вязкость, плотность, диэлектрическую проницаемость), что и ионный раствор при данной температуре.

Изменить структуру воды возможно при затрате энергии, намного меньшей энергии водородных связей. Структурные изменения под влиянием внешних воздействий – температуры, давления, магнитных полей – определяются разрывом водородных связей, на что требуется затратить энергию порядка 16,7...25,1 кДж/моль, а также большим или меньшим изгибом связей. Энергия, необходимая для изгиба водородных связей, неизмеримо меньше энергии их разрыва. Одновременная деформация угла и длины водородной связи энергетически более выгодна, чем деформация только угла или только длины связи.

Характер структуры жидкой воды определяется соотношением в ней льдоподобных ассоциатов с мономерными молекулами воды. Температура воды является одним из важных факторов, влияющих на это соотношение.

При повышении температуры в жидкой воде противостоят две тенденции, одна из которых ведёт к уменьшению объёма воды, а другая – к его увеличению.

До 4°C преобладает тенденция к уменьшению объёма. Освобождающиеся от водородных связей молекулы воды приобретают способность к более интенсивному перемещению. Одновременно возрастает вероятность их попадания в полости имеющихся в воде льдоподобных структур, что приводит к уменьшению чистого объёма воды.

При температуре выше 4°C процесс заполнения пустот уже не компенсирует увеличения объёма за счёт появления жидкостных вакансий, поэтому чистый объём воды становится больше. Дальнейшее увеличение температуры воды сопровождается возрастанием числа мономерных молекул, каждая из которых будет стремиться попасть в пустоту льдоподобного каркаса.

По мере повышения концентрации мономерных молекул изменяется структура льдоподобных образований, так как без структурных преобразований они не в состоянии приспособиться к увеличивающемуся количеству мономерных молекул с разорванными водородными связями. Процесс приспособления льдоподобных каркасов к высокой концентрации мономерных молекул происходит до температуры 35°C.

Эти изменения льдоподобных каркасов вызывают аномальное понижение теплоёмкости воды. Изменяется и электронная поляризуемость воды, которая является мерой деформации электронных оболочек её молекул под влиянием внешнего поля. В интервале от 0 до 55°C при повышении температуры электронная поляризуемость становится меньше. Наиболее интенсивное снижение поляризуемости происходит в интервале от 0 до 35°C. При температуре 55°C электронная поляризуемость достигает минимума, а при дальнейшем повышении температуры она начинает медленно возрастать, так как суммарный объём полостей в льдоподобных структурах уже не в состоянии вмещать не только вновь образующиеся мономерные молекулы, но и те, которые при более низких температурах уже экранировались в полостях. В каждый последующий момент число таких неэкранируемых молекул увеличивается, что приводит к постепенному увеличению электронной поляризуемости воды. До 35°C при повышении температуры всё больше молекул воды скрывается в межкаркасном пространстве льдоподобных структур.

Таким образом, в процессе возрастания температуры количество молекул воды в пустотах возрастает, а в льдоподобном каркасе – уменьшается. В табл. 1.3 приводится количество молекул воды, связанных в каркасе льдоподобных структур $N_{\text{карк}}$ и находящихся в пустотах $N_{\text{пуст}}$, а также молярная доля заполнения пустот при различных температурах по Крестову.

При расчёте Крестов не учитывал структурных изменений, поэтому зависимость доли молекул воды в пустотах от температуры имеет линейный характер. Маленков, наоборот, пришел к выводу, что концентрация пустотных молекул мало возрастает при повышении температуры.

Т а б л и ц а 1 . 3

Количество молекул воды в молярных процентах в льдоподобных структурах и в пустотах и доля заполнения пустот

Температура, °С	$N_{\text{пуст}}$	$N_{\text{карк}}$	γ , %
0	0,137	0,863	31,7
5	0,150	0,850	35,3
10	0,162	0,838	38,7
15	0,175	0,825	42,4
20	0,187	0,813	46,0
25	0,200	0,800	50,0
30	0,213	0,787	54,1
35	0,225	0,775	58,1
40	0,238	0,762	62,5
45	0,250	0,750	66,7
50	0,263	0,737	71,0
55	0,276	0,724	76,2
60	0,288	0,712	80,9
80	0,330	0,660	100

Повышение температуры влияет на сам каркас, ослабляя и разрывая водородные связи между его молекулами. Повышение температуры ведёт к нарушению геометрии льдоподобного каркаса и к сближению состояния молекул, находящихся в пустотах каркаса и в нём самом. Выше предельной температуры разделение молекул воды на каркасные и пустотные теряет свой смысл. При таких температурах воду следует рассматривать как смесь молекул с разным числом разорванных водородных связей. В табл. 1.4 показана зависимость между температурой воды, количеством молекул с сохранившейся водородной связью и наличием молекул в разных состояниях (по Vuijs, Choppin).

Т а б л и ц а 1 . 4

Температура, °С	Относительное количество молекул воды, %			Количество молекул воды с сохраняющимися водородными связями, %
	без Н-связи	с одной Н-связью	с двумя Н-связями	
0	20	41	39	59
6	27	42	31	52
21	31	42	27	48
34	33	44	23	45
47	36	43	21	42
61	38	43	19	40
72	40	42	18	39

Увеличение числа мономерных молекул при повышении температуры приводит к увеличению объёма, приходящегося на одну молекулу воды в свободном состоянии. Увеличение числа разорванных водородных связей приводит к уменьшению размеров роев.

При повышении температуры, сопровождающемся разрывом или искажением водородных связей, энтропия жидкой воды возрастает, а свободная энергия уменьшается. Мономерная вода обладает максимальной энтропией.

Давление оказывает ограничивающее воздействие на тепловое движение молекул воды, что снижает её структурную температуру, но увеличивает вязкость воды. В то же время давление приводит к частичному разрушению ажурной льдоподобной структуры и более компактному расположению ее молекул. Величина вязкости при этом понижается, а структурная температура повышается. Таким образом, давление, с одной стороны, увеличивает вязкость воды, а с другой стороны – понижает её. Суммарный эффект влияния давления на структуру воды зависит от того, какое из этих противоположных воздействий преобладает. При низких температурах скорость трансляционного движения молекул воды ещё велика. При приложении давления накладываются ограничения на это движение, которые с избытком компенсируются разрушающим влиянием давления на ажурную структуру воды. Суммарный эффект таких противоположных воздействий оказывается разупорядочивающим и вязкость воды снижается. При температурах выше 30°C баланс смещается в другую сторону и вязкость повышается. Однако главное влияние давление оказывает на водородную связь. По мнению Уоллея, при увеличении давления в воде протекают следующие процессы:

а) упрочнение водородных связей, то есть возрастание степени упорядоченности структуры воды;

б) уменьшение расстояния между атомами кислорода O...O соседних молекул воды;

в) возникновение структуры с более плотной упаковкой молекул воды путём изгибания водородных связей, что ослабляет их и приводит к увеличению расстояний между наиболее близко расположенными атомами кислорода O...O, то есть к сжатию самих молекул воды.

Эти процессы приводят как к увеличению, так и к уменьшению дипольных моментов (ДМ) системы O–H...O. При больших расстояниях между атомами кислорода O...O дипольный момент соответствует ДМ для молекулы воды, который в 1,5 раза меньше указанного показателя молекулы воды в системе с водородными связями. При уменьшении расстояний O...O ДМ будет возрастать вследствие возникновения поляризации между атомами кислорода в системе O–H...O. При дальнейшем уменьшении расстояния O...O водородная связь будет стремиться к симметрии, а дипольный момент системы – к нулю.

Особенно чувствительна структура жидкой воды к воздействию внешних полей различной природы. При действии электромагнитного поля многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что активированная под воздействием этого поля вода обладает структурной релаксацией. До последнего времени воду рассматривали как равновесную систему. При снятии внешних воздействий все вызванные ими изменения структуры и свойств воды должны в течение 10^{-9} с исчезнуть, и структура воды должна самопроизвольно вернуться в исходное состояние. Однако, как показали исследования, изменённая структура активированной воды постепенно в течение 3...5 часов приближается к структуре исходной воды.

Болгарские ученые Держанский, Константинов и Клисуратов пропускали непрерывный поток дистиллированной воды через аппарат с электромагнитами. Аппарат периодически включали и выключали. Из аппарата вода непрерывно поступала в установку ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Электромагнитное поле приводило к прецессии протонов воды, сопровождаемой поглощением определённой точно измеряемой энергии. Величина такого сигнала релаксирует и сигнал медленно затухает. Релаксация зависит от взаимодействия протона со структурированной водой. Было показано, что после предварительной магнитной обработки время протонной релаксации возросло на 0,1%, что является существенным.

Джоши и Камат, работая с тридистиллатом воды, установили, что разница в величине концентрации ионов водорода (pH), возникшая под воздействием магнитного поля, не исчезает и через 10 дней после снятия магнитного поля. Она не меняется даже при доведении «омагниченной» воды до кипения и последующем её охлаждении, замораживании и последующем нагревании.

Мчедлов-Петросян и другие исследователи для определения структурной релаксации воды использовали импульсную методику спин-эха ЯМР. Измерялась спин-решёточная релаксация T. Природную воду обрабатывали на многополюсном аппарате при разных напряжённостях поля (от 23,8 до 200 кА/м). Установлено значительное изменение величины T при определённой напряжённости магнитного поля. Отношение амплитуды сигнала спин-эха, измеренной при различных напряжённостях магнитного поля, к амплитуде сигнала при нулевом поле имеет минимум при определённых значениях напряжённости поля. Авторы исследования объясняют это структурной релаксацией воды, которая зависит от напряжённости магнитного поля и примесей, содержащихся в воде.

Рядом исследователей обнаружена периодичность изменения свойств воды от продолжительности пребывания в магнитном поле и его напряжённости. Они высказали предположение, что под действием магнитного поля происходит или разрушение ассоциатов молекул воды, или изменение ориентации ядерных спинов водорода в молекуле воды.

В силовых линиях магнитного поля происходит поляризация электронных облаков в молекулах воды. При этом в них возникает индуцированный магнитный момент, направленный противоположно моменту внешнего поля, который вызывает разрыв водородных связей и изменение структуры воды.

Однако энергетическое воздействие на воду магнитных полей очень мало. При намагничивании одного моля воды магнитные поля напряжённостью в 1000 и 10000 эрстед производят работу, равную $10,45 \cdot 10^{-11}$ и $10,45 \cdot 10^{-9}$ кДж соответственно, в то время как энергия водородной связи равна 12,54...16,72 кДж/моль. Водородная связь в миллиарды раз превышает работу магнитного поля. Группа казанских учёных предложила свою оригинальную гипотезу о влиянии магнитного поля на свойства воды. Эти учёные рассматривают «ядерную» структуру воды, связанную с той или иной ориентацией спинов протонов в отдельных её молекулах. Авторы гипотезы выделяют две модификации молекул воды: *o*- и *n*-модификацию. В *o*-модификации спины ядер обоих атомов водорода ориентированы в одну сторону, а в *n*-модификации – в противоположных направлениях.

Достижимые эффекты по электромагнитной обработке воды отличаются неустойчивостью. Результаты электромагнитной обработки воды невоспроизводимы, поэтому процессы, связанные с изменением структурных характеристик воды, не могут рассматриваться на основе термодинамики равновесных систем.

В 1967 году было открыто явление химической поляризации ядер атомов. Все химические процессы сопровождаются перегруппировками ядер и перестройками электронных оболочек. Самой важной характеристикой этих процессов является энергия. Поэтому анализ химических процессов и реакционной способности веществ должен производиться с энергетической точки зрения.

Следует учитывать, однако, что электроны и многие ядра обладают собственными моментами количества движения, и законы их сохранения оказывают влияние на направление химических реакций и на их энергетику. В химических реакциях замещения, диссоциации, рекомбинации, присоединения, диспропорционирования, переноса электрона собственный момент количества движения электронов и ядер сохраняется. Но есть такие химические реакции, в которых реализуются долгоживущие состояния, в которых возможны переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью, поэтому момент количества движения электронов и ядер не сохраняется. Примером таких состояний являются радикальные пары, которые предшествуют химическим процессам рекомбинации или диспропорционирования. Время жизни долгоживущих состояний составляет $10^{-11} \dots 10^{-8}$ с. Этого времени достаточно, чтобы могли произойти переходы между состояниями с разной спиновой

мультиплетностью, между триплетом и синглетом. Эти переходы сопровождаются изменениями электронного и ядерного спинов.

Изменить момент количества движения электронов и ядер можно слабым воздействием, например, с помощью радиочастотного поля. Но в этом случае для изменения спина требуется большее время. При напряжённости магнитного поля, равной 1 эВ, время, необходимое для перехода электрона в состояние с другой спиновой мультиплетностью, составляет $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ с, протона – $3 \cdot 10^{-4}$ с. В таком изменении спинов состоит сущность явлений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Несохранение моментов количества движения электронов и ядер приводит к магнитным эффектам химических реакций: химической поляризации ядер и влиянию магнитного поля на скорость химических реакций.

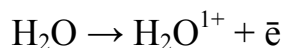
Существуют и другие условия несохранения спинов электронов и ядер. Наиболее важное из них заключается в том, чтобы обменное взаимодействие между электронами партнёров пары было достаточно слабым, так как сильное обменное взаимодействие стабилизирует момент количества движения. Другое условие несохранения момента количества движения электронов и ядер предполагает наличие такого взаимодействия, которое бы индуцировало переходы между спиновыми состояниями и изменяло момент количества движения электронов и ядер. Такими взаимодействиями являются зеемановское и сверхтонкое. Наиболее существенным в слабых полях является сверхтонкое взаимодействие, при котором электрон – ядерная связь сильнее, чем связь электронов и ядер с внешним магнитным полем. В данном случае электрон и ядро ведут себя как единая спиновая система, и изменение электронного спина компенсируется одновременным изменением ядерного спина. Это и приводит к магнитным эффектам в химических реакциях. Именно сверхтонкие взаимодействия и наблюдаются при действии магнитных полей на жидкую воду. В твёрдых веществах, в реакциях, протекающих с участием радикальных пар, уменьшение диффузионной подвижности благоприятствует магнитным эффектам.

После слабых механических воздействий и перемещений в магнитном поле также наблюдается временное изменение структуры и свойств воды. Многочисленные исследования показывают, что при перемещении бидистиллята в пространстве изменяются поверхностное натяжение и электропроводность воды. Отмечено аномальное изменение электропроводности в покоящейся и движущейся воде.

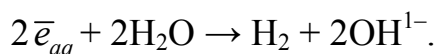
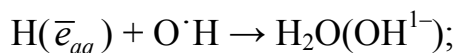
Ультразвуковые поля вызывают свечение воды – сонолюминесценцию, которая объясняется баллоэлектрическим механизмом электризации кавитационных пузырьков и электрическим пробоем. При действии на воду ультразвуковых колебаний возникают кавитационные пузырьки, в которых развивается температура до 10^4 К. В кавитационных пузырьках

происходит возбуждение и расщепление молекул воды на радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\text{O}\cdot\text{H}$. Предполагается также ионизация молекул воды с образованием гидратированных электронов с присоединенными к ним нейтральных молекул воды. Состав конечных продуктов ультразвукового разложения воды (сонолиза) зависит от природы растворённого в воде газа: в присутствии инертных газов возможно образование H^{1+} , OH^{1-} , \bar{e}_{aq} , H_2 , H_2O_2 , при наличии кислорода в воде – $(\text{HO}_2)^{3-}$, O_2 , OH^{1-} , H_2O_2 , а при наличии водорода – $\bar{\gamma}$, H^{1+} , \bar{e}_{aq} , H_2 (здесь \bar{e}_{aq} – свободный электрон, образующийся в воде; $\bar{\gamma}$ – фотон).

Влияние радиоактивного излучения на структуру и свойства воды было отмечено ещё в 1901 году Пьером Кюри и Дебьерном. В 1914 году Дебьерн высказал предположение о возможности образования радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\text{O}\cdot\text{H}$ при облучении воды. Согласно современным представлениям процесс взаимодействия ионизирующего излучения с водой делится на три стадии: 1) физическую; 2) физико-химическую и 3) химическую. Продолжительность первой стадии составляет $<10^{-13}$ с. За это время вдоль трека образуются ионы H_3O^{1+} и возбуждённые молекулы воды:



Длительность второй стадии составляет 10^{-11} с. Продукты, образующиеся на первой стадии, на второй претерпевают ряд превращений, приводя систему в тепловое равновесие. Вторичные электроны обладают энергией, достаточной для ионизации нескольких других молекул воды. Группы ионов, возникающих таким путём, называются «шпорами». Так возникают атомы H , электроны и радикалы $\text{O}\cdot\text{H}$ и, возможно, H_2 и H_2O_2 . На третьей стадии радикальные продукты вступают в различные химические реакции. В местах высокой их концентрации (в «шпорах») или вблизи них за время $10^{-9} \dots 10^{-8}$ с происходят процессы рекомбинации с образованием молекулярных продуктов радиолиза воды $\bar{\gamma}$, H_2 , H_2O_2 :



В случае облучения электронами с энергией 1...2 МэВ, имеющих величину линейной передачи энергии 0,2 эВ/нм, энергия передается воде порциями в среднем по 100 эВ, и среднее расстояние между отдельными точками, где происходят акты ионизации и возбуждения, составляет 500 нм. Радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\text{O}\cdot\text{H}$, образующиеся в пределах небольшой «шпоры» рекомбинируют или диффундируют в объём раствора, где вступают в реакции с растворённым веществом. На величину радиолиза воды оказывают влияние концентрация растворённых веществ, рН среды, агрегатное состояние воды и другие факторы. Так, при облучении льда или

замороженных растворов выход радиолитических превращений значительно ниже, чем в жидкой воде.

На структуру воды действуют не только искусственные, но и слабые естественные поля. Пиккарди установил зависимость скорости оседания коллоидных частиц от характера солнечной активности, определяющей изменения ионосферы Земли, и от магнитных бурь. Поскольку ход любой реакции в воде определяется её свойствами, постольку можно считать доказанным восприимчивость воды к космическим возмущениям. На свойства воды влияет также поле силы тяжести. По модели Аджено кольцевые структуры молекул воды, возникающие с помощью водородных мостиков, способны образовывать линейные цепи. Ориентация таких цепей зависит от энергии гравитационного поля. Чем выше энергия этого поля, тем ориентация цепей будет строже и увеличится упорядоченность структуры воды, а вместе с ней изменятся и её физические и химические свойства.

Структура связанной воды, например, адсорбированной на поверхности пород или минералов, различной природы адсорбентов, отличается от структуры воды в свободном состоянии. Так, в свободном состоянии молекулы воды взаимодействуют только друг с другом. При наличии адсорбирующей поверхности ближайšie к ней молекулы воды испытывают влияние её активных центров. Это приводит к искажению структуры воды, к ориентации её молекул относительно активных адсорбционных центров.

Поверхность адсорбента энергетически неоднородна. Рельеф поверхности адсорбента состоит из энергетически неравноценных «ям». Когда молекулы воды попадают в эти энергетические ямы, то теряют часть своей энергии и ограничивают свое движение пределами этих «ям». Активные центры поверхности оказывают влияние на активированные скачки молекул воды. Прежде всего изменяется их частота. Изменение частоты скачков зависит от таких факторов, как химическая природа и концентрация активных центров, их геометрическое расположение и расстояние молекул воды от поверхности адсорбента. Адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности твёрдого тела носит динамический характер. Адсорбированные молекулы не полностью теряют свою способность к трансляционным перемещениям. Основная формула адсорбции имеет вид:

$$N_{\text{ад}} = nt,$$

где $N_{\text{ад}}$ – количество молекул воды, приходящихся на единицу поверхности; n – число молекул, ударяющихся за единицу времени об единицу площади поверхности; t – среднее время пребывания молекулы у поверхности.

При понижении температуры величина t будет возрастать, а адсорбция увеличиваться. Энергия адсорбции непостоянна по всей поверхности адсорбента. Молекулы воды адсорбируются, прежде всего, на наиболее активных центрах поверхности, где энергия адсорбции имеет максимальное значение.

На активных центрах теплота смачивания, которая является количественной мерой энергии адсорбции, на 30...50% больше теплоты смачивания на неактивных центрах.

Непостоянство энергии адсорбции на поверхности адсорбента способствует нарушению структуры воды. Так, в тетраэдрическом слое глинистых минералов расстояние между активными центрами равно $\sim 0,55$ нм, а молекулы воды в льдоподобных структурах отстоят друг от друга на $0,278$ нм. Поэтому адсорбированные на активных центрах молекулы воды, занимая площадь, равную не более $1,08$ нм на каждую молекулу, не могут образовать мономолекулярный слой.

Молекулы связанной на поверхности адсорбента воды образуют цепочечные или плоские конфигурации. Последние отвечают анизотропности среды, вызванной наличием электрического поля вблизи от поверхности адсорбции. Активные центры твёрдой поверхности оказывают влияние не только на адсорбированные молекулы воды, но и на те молекулы, которые несколько удалены от поверхности адсорбента.

Многие исследователи считают, что адсорбция молекул воды на твёрдой поверхности является полислоистой. Первый слой воды имеет наиболее искажённую структуру, поэтому вызывает поляризацию второго слоя молекул воды. Толщина плёнки воды, в пределах которой происходит искажающее воздействие поверхности адсорбции, определяется конкуренцией между этим воздействием и размывающим тепловым движением молекул воды. Слой молекул воды, энергия притяжения которого к твёрдой поверхности равна энергии теплового движения, является граничным для такой водной плёнки. Толщина плёнки связанной воды в большей степени зависит от химической природы адсорбента, его свободной поверхностной энергии, геометрической формы и изменяется в широких пределах для разных систем. Так, по данным Овчаренко толщина плёнки на поверхности кварца может изменяться от $3,2$ до $279,0$ нм, а число слоев воды в плёнке – от 12 до 1340 . На поверхности стекла толщина плёнки воды равна $100,0$ нм; на поверхности песка – $700,0...1000,0$ нм; на поверхности частиц глины – $10,9$ нм, а на поверхности TiO_2 – $1,5$ нм.

Адсорбированные молекулы воды переходят в неподвижное состояние, теряют свою индивидуальную кинетическую энергию и выделяют её в виде теплоты смачивания. Основную часть этой энергии дают слои воды с наибольшей степенью искажения структуры. Например, на геле кремнезёма в выделении теплоты смачивания участвуют три мономерных слоя воды. Количество выделяемой теплоты смачивания зависит не только от

величины адсорбирующей поверхности, но и от ее минерального состава и степени совершенства внутренней структуры частиц адсорбента. Так, по данным Роде наблюдается корреляция между величиной теплоты смачивания и величиной отношения $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ в частицах минералов. Чем больше кремнезёма входит в состав минерала, тем больше выделяемая теплота смачивания. Минералы со строго упорядоченной структурой дают меньшую теплоту смачивания, чем минералы, структура которых несовершенна. Воздействие твёрдой поверхности минеральных частиц приводит к увеличению вязкости воды.

Имея такую уникальную, чувствительную к различным воздействиям структуру, вода играет огромную роль как в процессах жизнедеятельности, так и в процессах, протекающих в неживой природе, в том числе в процессах коррозии.

Среди многочисленных процессов, осуществляющих связь в живом организме, значительное влияние оказывают процессы, связанные с изменениями структуры воды: в организме вода участвует в передаче «сигналов» в процессах с обратными связями.

Молекулы воды связаны водородными связями, поэтому только в воде существуют специфические механизмы переноса протона, отсутствующие в других жидкостях. Вода в организме находится в упорядоченном состоянии. Протон, подходя с одной стороны к цепочке молекул воды, связанных водородной связью, вызывает появление свободного протона с другой стороны цепочки. Этим обуславливается высокая подвижность протона в жидкой воде и льде. Так как упорядоченность структуры во льде больше, то и подвижность протонов в структуре льда больше в 100 раз.

Подвижность протона однозначно определяется степенью упорядоченности воды. Аналогично может быть осуществлён перенос электрона в воде по цепочке водородных связей. Перенос происходит путём миграции водородного атома (протон + электрон), причём каждый атом переходит только на одну водородную связь, в результате избыточный электрон может быстро переместиться на большие расстояния.

Поскольку перенос заряда идёт по водородным связям воды, постольку структура воды играет роль регулирующего агента в реакциях, протекающих с переносом заряда.

Структура воды зависит от характера и количества растворённых веществ. В этом случае вода играет роль «линии связи» и устройства обратной связи. Если в воде протекает какая-либо реакция, то изменяется степень упорядоченности воды, которая зависит от концентрации реагирующих веществ. Здесь возможны варианты самоуправляющейся реакции и управляемой реакции. Если степень упорядоченности воды зависит от концентрации реагента или продуктов реакции, то возможно самоуправление; если степень упорядоченности воды зависит от концентрации веществ, которые не участвуют в реакции, то реакция управляемая.

В системах, в которых скорость реакции зависит от структуры воды, а структура зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры, возможны автоколебательные процессы. Если продукты реакции увеличивают степень упорядоченности воды, а температура при этом не повышается, то в системе протекает автокаталитическая реакция. Если автокаталитическая реакция протекает с выделением тепла, то возникают автоколебания релаксационного характера.

Вода – это полярный растворитель. Зависимость структуры воды от температуры, давления, природы и концентрации растворённых ионов, внешних полей сказывается на её растворяющей способности.

Диэлектрическая проницаемость, определяющая свойства воды как растворителя, определяется величиной ориентационной поляризации среды, образующейся под влиянием электрического поля свободного заряда. В воде электрическое поле создаётся за счёт существования у молекул воды электрического дипольного момента. Большая величина последнего обуславливает аномально высокие значения диэлектрической постоянной воды. В то же время величина дипольного момента находится в прямой зависимости от высокой степени упорядоченности расположения молекул воды в её структуре, ибо постоянный дипольный момент молекулы воды, определяемый несимметричностью её строения, невысок. Образование водородной связи между свободными молекулами воды эквивалентно появлению диполя, положительно заряженная часть которого располагается на протоне, а отрицательная – в центре деформированного электронного облака, создаваемого парой неподелённых электронов атома кислорода. Возросший при этом дипольный момент молекул воды приводит к одновременному увеличению поляризации последней, а вместе с ней – и способности к растворению ионов.

Таким образом, значительная поляризация связи O–H в молекуле воды, а также свойства воды как полярной жидкости определяются существованием водородных связей. Собственная полярность связи O–H невелика.

У мономерной воды, молекулы которой полностью свободны от водородной связи и обладают только собственным дипольным моментом, величина диэлектрической постоянной не намного выше той, которая свойственна неполярным жидкостям. Вместе с диэлектрической постоянной у мономерной воды резко снижается способность к растворению ионов. Прочносвязанная вода по структуре близка к мономерной. Величина диэлектрической постоянной для связанной воды в среднем равна 2,2 против 80,8 для свободной воды при комнатной температуре, а способность к растворению ионов понижена, вплоть до полного исчезновения.

Диэлектрическая проницаемость связанной воды зависит от диэлектрической постоянной минерала, на котором она адсорбирована. Вызванные какими-либо причинами перемены в кристаллической структуре минерала, которые сопровождаются изменением его диэлектрических свойств, при-

водят к изменению диэлектрической проницаемости связанной воды, а значит, и её растворяющей способности. С уменьшением диэлектрической проницаемости воды и при одновременном снижении степени поляризации молекул воды гидратные оболочки ионов нарушаются и растворённые частицы начинают объединяться в ионные ассоциаты, которые являются зародышами кристаллической фазы и выполняют функции центров кристаллизации при выпадении солей из раствора в процессе уменьшения его растворяющей способности. Таким образом, растворяющая способность воды определяется особенностями её структуры.

Растворяющая способность воды зависит от температуры. При понижении температуры увеличивается количество молекул, объединённых водородными связями, и величина диэлектрической постоянной системы. Возрастает интенсивность ион-дипольного взаимодействия, так как значительную поляризацию связи O–H вызывают существующие в воде водородные связи. При повышении температуры водородные связи разрываются и искажаются, диэлектрическая проницаемость уменьшается, а вместе с ней снижается и способность воды удерживать ионы в гидратированном состоянии.

Таким образом, при повышении температуры растворяющая способность воды должна уменьшаться, а при понижении – увеличиваться. Если каким-либо способом изменить структурную температуру воды, сохраняя её фактическую температуру, то последнее предположение верно. Например, если в воду добавить ионы, повышающие степень упорядоченности её и снижающие структурную температуру, то растворяющая способность воды увеличивается, так как возрастает её полярность.

Однако зависимость между растворимостью тех или иных веществ и температурой раствора является неодинаковой и сложной. Так, растворимость сульфатов и карбонатов при повышении температуры вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться и при 250...300°C в несколько раз меньше, чем при 25°C. Хлориды растворяются лучше при более высоких температурах, а фосфаты – наоборот. Растворимость большинства химических соединений, в том числе и природных минералов, при повышении температуры имеет экстремум или носит колебательный характер. Теории, способной предсказать растворимость, в настоящее время не существует, что объясняется сложностью процесса растворения. При повышении температуры наряду с разрывом водородных связей и уменьшением диэлектрической проницаемости воды происходит интенсификация теплового движения молекул, благодаря этому облегчается распад кристаллической решётки растворяемого вещества, поэтому растворимость увеличивается. Помимо этих разнонаправленных явлений на процесс растворения оказывают влияние многие другие явления: электролитическая диссоциация, электростатические взаимодействия Дебая – Гюккеля, взаимная поляризация, способность веществ к

комплексообразованию и т.д. Процессы, связанные с нарушением взаимной упорядоченности молекул воды, являются общими для всех водных растворов, все остальные явления определяются индивидуальными свойствами растворяющихся соединений.

Если растворённые в воде ионы оказывают влияние на структуру воды, то и цепочки молекул воды, связанные водородными связями, оказывают влияние на взаимодействие между растворёнными ионами, обусловленное именно этими цепочками. Эти взаимодействия носят квантовомеханический характер. Растворённая частица возмущает электронные оболочки ближайшей молекулы воды. Эти взаимодействия учитываются как силы отталкивания и считаются короткодействующими.

Сильная связь между молекулами воды приводит к тому, что вся цепочка с квантовомеханической точки зрения является единым целым, вследствие чего возмущение, вызванное наличием растворённой частицы на одном конце цепочки, может чувствоваться на значительных расстояниях. Это возмущение, прежде всего, сказывается на силах отталкивания, действующих на частицу, находящуюся на другом конце цепочки. Это значит, что силы отталкивания, действующие на катион, должны в определённой степени зависеть от структуры электронных оболочек анионов и других катионов, находящихся в растворе.

Специфичность этого влияния будет тем более дальнедейственна, чем упорядоченнее будет структура воды. Вещество, меняющее упорядоченность структуры воды, меняет растворимость и других веществ, и это может приводить к образованию обратных связей. Влияние на силы отталкивания, передаваемое по цепочке водородных связей и вызванное каким-то веществом, может увеличивать растворимость одних видов частиц и уменьшать растворимость других. Все будет определяться структурой электронных оболочек этих частиц.

Влияние степени взаимной упорядоченности молекул воды на её реакционную способность хорошо показывают открытия в области изучения химических реакций, протекающих в замёрзших водных системах. Американские ученые Грант и Кларк установили, что некоторые биохимические реакции наиболее энергично протекают не в жидкой воде, а во льде. Наибольшая скорость при этом наблюдалась в интервале температур от -8 до -28°C . Поскольку диффузия в структуре льда затруднена, то причиной стимулирования химических реакций являются особые структурные свойства замёрзшей воды.

Таким образом, вода – это ассоциационно-диссоциационная бертоллидная динамическая система. Реакционная способность воды зависит от степени упорядоченности её структуры. Химические, физико-химические и физические воздействия оказывают влияние на степень упорядоченности структуры воды.

Вода – это динамическая система с высокой концентрацией атомов водорода (ядерных спинов), поэтому в воде возможны химическая поляризация ядер и сверхтонкие взаимодействия. Это позволяет утверждать, что именно вода обуславливает развитие цепных радикальных процессов в динамических неорганических самоорганизующихся системах с обратной связью, которую осуществляют протоны по цепочкам водородных связей.

1.2. Природные воды. Классификация и свойства

Физико-химические свойства природных вод, контактирующих с бетоном и железобетоном, зависят от химического состава, концентрации растворённых солей и газов, щелочно-кислотных свойств и окислительно-восстановительного потенциала. Общая минерализация природных вод определяется как климатическими условиями, так и породами, соприкасающимися с водой. Она колеблется в широких пределах – от 10 мг/дм³ в районах с холодным климатом до нескольких десятков граммов на 1 дм³ для тёплых пустынных областей.

В водах, являющихся средой для бетона и железобетона, растворены наиболее широко распространённые в природе неорганические соли: сульфаты, хлориды и карбонаты натрия, кальция, магния, а также гидрокарбонаты кальция и магния.

Главнейшими ионами, определяющими химический состав природных вод, являются: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} .

Для пресных вод со слабой минерализацией наиболее характерно наличие ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , образующих с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} труднорастворимые соли. Воды с умеренной и повышенной минерализацией содержат значительное количество сульфатов. В высокоминерализованных водах основными солями являются хорошо растворимые хлориды.

Активная концентрация ионов водорода (или pH) в воде – одна из важнейших её характеристик, определяющая соотношение различных ионов в воде. Кроме активной концентрации ионов водорода H^+ различают общую, или титруемую, кислотность и щёлочность. Соотношение между ними зависит от степени диссоциации кислоты или щёлочи. Для сильных кислот или оснований со степенью электролитической диссоциации более 30% в разбавленных водных растворах разница между активной и общей кислотностью или щёлочностью практически равна нулю. В поверхностных речных, озёрных и морских водах pH колеблется от 4,5 до 8,5, а в почвах – от 4,0 до 9,0. Исключение составляют воды, находящиеся вблизи окисляющихся сульфидов, $\text{pH} < 2$, а в районах с сухим и жарким климатом $\text{pH} > 9,0$. В интервале pH от 4,0 до 8,5 полностью растворимыми

являются только соли щелочных металлов – калия и натрия и в меньшей степени щелочноземельных металлов – кальция и магния, а также галогенид-ионы Cl^- и F^- . Большинство солей металлов растворимы в форме катионов только в кислых растворах, но при повышении рН выпадают из водного раствора в виде гидроксидов или основных солей. Гидроксиды амфотерных элементов при переходе рН в щелочную область растворяются с образованием комплексных кислородных анионов. По величине рН природные воды делятся на четыре группы:

1) сильнокислотные воды с $\text{pH} < 3$. Кислотность в них обусловлена наличием свободной серной или соляной кислот;

2) кислые и слабокислые воды с рН от 3 до 6,5. Кислотность в них зависит от органических кислот и углекислоты;

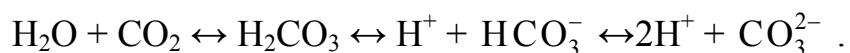
3) нейтральные и слабощелочные воды с рН от 6,5 до 8,5, что обусловлено наличием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;

4) сильнощелочные воды с $\text{pH} > 9,0$, что определяются наличием карбоната натрия Na_2CO_3 .

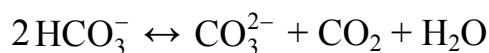
Чаще всего встречаются вторая и третья группы.

Другой важной характеристикой природных вод является величина их окислительно-восстановительного потенциала Eh . Наличие растворённого кислорода в воде и контакт её с воздушными массами, содержащими свободный кислород, способствуют протеканию окислительных процессов в природных водах. Окислителями могут быть и другие элементы, способные присоединять электроны. При уменьшении содержания кислорода в воде, она становится более восстановительной и менее окислительной. Когда в воде кислорода нет, то в ней растворяются такие газы, как CH_4 и H_2S . При этом окислительно-восстановительный потенциал Eh мал и имеет значение менее 0,1 В. В природных водах кислород поглощается в результате биохимического процесса и окисления органических веществ. В окислительно-восстановительных процессах участвуют и ионы водорода H^+ , поэтому потенциала Eh зависит от рН. Указанный потенциал определяет соотношение различных форм элементов в воде. Поверхностные и грунтовые воды, содержащие кислород, имеют Eh от 0,1 до 0,5 В. Болотные воды имеют рН от 3,0 до 6,0, а Eh – от 0,1 до –0,1 В. Самыми распространёнными ионами в природных водах являются ионы натрия Na^+ . Большая часть ионов натрия компенсируется ионами хлора Cl^- , значительная часть – сульфат-ионом SO_4^{2-} и меньшая часть – карбонат-ионами CO_3^{2-} . С повышением минерализации воды увеличивается содержание ионов Na^+ . В морской воде содержание натрия составляют 84% от массы всех катионов. Ионов калия K^+ в природной воде немного – всего 4...10%. Ионы кальция Ca^{2+} преобладают в слабоминерализованных водах. При повышении минерализации количество катионов Ca^{2+} понижается из-за низкой растворимости солей кальция

CaSO₄ и CaCO₃, поэтому в природных водах содержание ионов Ca²⁺ меньше 1 г/дм³. Катионы магния Mg²⁺ присутствуют во всех природных водах, чему способствует лучшая растворимость MgSO₄ и Mg(HCO₃)₂ по сравнению с гипсом и Ca(HCO₃)₂. В минерализованных природных водах содержание катионов Mg²⁺ доходит до нескольких граммов. Наиболее распространёнными анионами в природных водах являются ионы хлора Cl⁻. Содержание их колеблется от следов до сотен граммов на 1 дм³. Содержание сульфат-ионов SO₄²⁻ лимитируется содержанием ионов Ca²⁺. Если концентрация ионов кальция невелика, то содержание ионов SO₄²⁻ в воде может доходить до 10 г/дм³. Сульфат-ионы SO₄²⁻ преобладают в умеренно минерализованных водах рек и озёр, а при понижении минерализации в воде становится больше гидрокарбонат-ионов HCO₃⁻, которые являются составной частью большинства природных вод. Кроме кислых они преобладают в водах с низкой и умеренной минерализацией и в пресных водах. Содержание ионов HCO₃⁻ в водах лимитируется содержанием в них ионов Ca²⁺, а свободная углекислота, наоборот, увеличивает их содержание. Из-за низкой растворимости CaCO₃ и MgCO₃ ионы CO₃²⁻ в природных водах практически не встречаются или содержание их не более нескольких мг/дм³, за исключением сильнощелочных вод. В природных водах устанавливается подвижное химическое равновесие между различными формами угольной кислоты (основное карбонатное равновесие):



В зависимости от pH в воде будут устойчивыми определённые формы угольной кислоты. Наиболее распространена система природных вод, содержащая свободную угольную кислоту (CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃) и гидрокарбонаты. Связная угольная кислота и карбонат-ион CO₃²⁻ находятся только в щелочных водах с pH > 8,4. Если содержание свободной угольной кислоты в воде соответствует равновесному содержанию гидрокарбонатов (CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃ ↔ H⁺ + HCO₃⁻), то такая свободная угольная кислота называется равновесной. В такой воде выполняется основное карбонатное равновесие, и состав такой воды не будет изменяться при прохождении по трубам, при контакте с бетоном и карбонатными породами. Нарушение карбонатного равновесия сопровождается переходом одних форм угольной кислоты в другие. Соотношение между различными формами угольной кислоты



указывает направленность этих изменений. Если в воде содержание свободной угольной кислоты больше, чем соответствующее состоянию равновесия, то согласно принципу Ле Шателье, часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатами, в частности, с карбонатом кальция CaCO_3 , переводя его в более растворимый гидрокарбонат кальция:



Эта реакция будет продолжаться до установления состояния равновесия, соответствующего изменившимся условиям. Избыток свободной угольной кислоты над равновесной взаимодействующей с карбонатом кальция называется агрессивной угольной кислотой. Природные воды, содержащие избыток свободной угольной кислоты над равновесной, считаются агрессивными по отношению к бетону. Превышение концентрации гидрокарбонатов в воде по сравнению со свободной угольной кислотой смещает равновесие выше приведённой реакции влево, что ведёт к отложению труднорастворимого карбоната кальция, в том числе на поверхности бетонных сооружений. Соотношение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в природных водах определяется величиной рН. Это соотношение показано в табл.1.5.

Сероводород H_2S в природных водах присутствует как в молекулярно-растворённом состоянии, так и в виде ионов HS^- и S^{2-} , соотношение которых также зависит от рН. Сероводород присутствует в кислой среде, HS^- – в нейтральной и щелочной, а содержание иона S^{2-} составляет всего 0,002% при рН=10. Содержание сероводорода в природных водах не превышает 100 мг/дм³. В природных водах в небольших количествах присутствуют и ионы аммония NH_4^+ , которые появляются в результате бактериального разложения отмерших растительных и животных организмов. Содержание ионов NH_4^+ не превышает нескольких мг/дм³.

Т а б л и ц а 1 . 5

Соотношение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в природных водах
в зависимости от рН

Формы угольной кислоты	Содержание в зависимости от рН, %							
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
H_2CO_3	99,70	97,00	76,70	24,99	3,22	0,32	0,02	–
HCO_3^-	0,30	3,00	23,30	74,98	96,70	95,84	71,43	20,00
CO_3^{2-}	–	–	–	0,03	0,08	3,84	28,55	80,00

Химический состав и степень минерализации грунтовых вод определяются минералогическим составом горных пород и почв, лежащих на пути их движения, а также климатическими условиями данного района. Основными ионами в грунтовых водах являются ионы: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Грунтовые воды делятся на два вида: воды выщелачивания и воды континентального засоления. Химический состав грунтовых вод разнообразен и зависит от типа месторождения, в районе которого проходит поток грунтовых вод. В районе месторождений каменной соли для грунтовых вод характерно повышенное содержание хлоридов. Если грунтовые воды контактируют с гипсовыми породами, то в воде повышенное содержание сульфатов (до 3...5 г/дм³). Там, где залегают подзолистые и лесные почвы и выпадают обильные осадки, образуются слабокислые грунтовые воды. Грунтовые воды выщелачивания характерны для тундры, тайги, лесостепей и некоторой части степных районов.

Грунтовые воды континентального засоления встречаются в сухих степях, полупустынях и пустынях, где мало атмосферных осадков и большая скорость испарения воды. Перечисленные зоны представляют собой сложное сочетание участков засоления и рассоления. Грунтовые воды участков засоления характеризуются высокой степенью минерализации легко растворимыми солями, такими как NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . Для участков рассоления, наоборот, грунтовые воды характеризуются низкой степенью минерализации гидрокарбонатно-натриевыми и реже сульфатно-натриевыми солями.

При строительстве подземных сооружений представляют интерес междупластовые воды. В отличие от грунтовых вод, эти воды имеют более или менее постоянный химический состав для каждого горизонта. Степень минерализации, ионный состав вод, а значит, и их агрессивность по отношению к бетону могут быть различными. Речные воды слабо минерализованы и могут характеризоваться выщелачивающей агрессивностью. Это относится к рекам северных районов, а также Сибири и Дальнего Востока. Углекислотная агрессивность в речной воде чаще всего встречается в верховьях рек, особенно в тех местах, где они берут начало из болотистых мест. Воды рек южных районов страны имеют повышенную минерализацию за счёт сульфат-ионов SO_4^{2-} . Химический состав вод озёр колеблется в широких пределах и зависит от того, есть ли из них сток воды, что определяется климатическими условиями и рельефом местности. Минерализация озёрных вод самая разнообразная – от 20 мг/дм³ в озерах северных районов до 360 г/дм³ в озёрах Закавказья. Озёрные воды характеризуются всеми видами агрессии по отношению к бетону. Воды морей и океанов сильно минерализованы. Основными компонентами этих вод являются хлориды и сульфаты натрия и магния.

Состав морской воды, %: NaCl – 83,67; MgCl₂ – 8,5; MgSO₄ – 3,6; CaSO₄ – 4,2; KCl – 0,03. Общее содержание сульфат-ионов в морской воде составляет 3000...4000 мг/дм³. Такая вода вызывает сульфатную коррозию бетона на портландцементе. Большое содержание хлоридов делает такую воду опасной для арматуры.

Для оценки агрессивности природных вод в основном применяются строительные нормы (СН 249-63). По этим нормам можно оценивать только выщелачивающую, обшекислотную, углекислотную, магниезальную, аммонийную, сульфатную, хлоридную и щелочную коррозию. Общие химические свойства воды необходимо рассматривать под углом зрения коррозионного воздействия составных её компонентов на цементный камень и бетон. Для этого проводят санитарно-химический анализ воды, при котором определяют содержание:

- 1) грубосuspendированных веществ;
- 2) сухого и прокаленного остатка;
- 3) электропроводность;
- 4) окисляемость;
- 5) концентрацию растворённого кислорода;
- 6) то же, свободного хлора;
- 7) биохимическое потребление кислорода (БПК₅);
- 8) активную реакцию воды (рН);
- 9) кислотность;
- 10) щёлочность;
- 11) содержание ионов: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cl⁻, F⁻, J⁻, SO₄²⁻;
- 12) количество азотсодержащих веществ: NH₄⁺ и NO₃⁻;
- 13) жёсткость воды;
- 14) содержание различных форм углекислоты;
- 15) количество сероводорода;
- 16) содержание ионов некоторых тяжелых металлов: Zn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺.

1.3. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Классификация и краткая характеристика

В зависимости от вида и свойств примесей сточные воды делятся на три основных категории: хозяйственно-бытовые (хозяйственно-фекальные); промышленные (производственные) и атмосферные (дождевые).

Загрязнения сточных вод классифицируют по физическому состоянию и по химическому составу.

В зависимости от степени дисперсности загрязнений по фактическому состоянию они делятся на растворённые, коллоидные и нерастворённые.

По химическому составу загрязнения делятся на минеральные и органические.

В зависимости от содержания примесей сточные воды делятся на загрязнённые и условно чистые.

Нерастворимыми примесями в сточных водах являются взвеси с размерами частиц больше десятых долей миллиметра, а также суспензии, эмульсии, пены с размерами частиц от десятых долей миллиметра до 0,1 мкм.

Минеральными примесями в сточных водах являются песок, глинистые частицы, зёрна руды, шлака, минеральные соли, а также кислоты, основания. Содержатся в сточных водах и растворимые в ней органические кислоты и соединения. Концентрация загрязнений зависит от нормы водоотведения. Чем эта норма больше, тем меньше концентрация загрязнений. Максимальная концентрация загрязнений наблюдается в утренние и вечерние часы, а минимальная – ночью.

В зимнее время концентрация загрязнений в сточных водах выше, чем летом, так как норма водоотведения на одного человека зимой уменьшается. Изменяется по сезонам и температура сточных вод.

Производственные сточные воды разнообразны по составу. Они делятся на следующие группы:

1) воды, содержащие преимущественно минеральные загрязнения. Это сточные воды предприятий металлургической промышленности и промышленности строительных материалов;

2) воды с преобладанием органических загрязнений. Это воды предприятий пищевой промышленности;

3) воды со смешанными загрязнениями (органическими и неорганическими). Это воды предприятий химической промышленности.

При смешении различных сточных вод их компоненты быстро реагируют. Характер взаимодействия определяется степенью минерализации и химическим составом смешиваемых вод. Особенно интенсивно выпадают осадки при смешении вод, содержащих соли-антагонисты, например, CaCl_2 и NaHCO_3 , Na_2SO_4 и MgCl_2 . При этом в осадок в виде шлама выпадают CaSO_4 , MgCO_3 , FeCO_3 , а также гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кремнезём SiO_2 . При определённых значениях pH и Eh могут выпадать гидроксиды металлов, сульфиды металлов и выделяться газы: H_2S , CO_2 , SO_2 и др.

При проектировании предприятий необходимо знать не только количество и качество загрязнений в сточных водах, подлежащих спуску в канализацию, но и необходимо устанавливать такие показатели, как способность примесей осаждаться в виде шламов разного минералогического состава, окалины, пыли, песка и всплывать (нефтепродукты, жиры, масла и другие органические вещества); способность сточных вод коагулировать и фильтроваться; их удельную электропроводность, pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh , температуру, скорость

движения и величину напора. От скорости движения сточных вод и физических свойств механических примесей зависит скорость механического износа материала конструкций и условия их зарастания. Удельная электропроводность, величина рН – важные характеристики сточных вод, определяющие их коррозионную активность по отношению к бетону и арматуре конструкций. Удельная электропроводность зависит от общей степени ионизации веществ в сточных водах и косвенно определяет их реакционную способность. Величина рН сточных вод определяет степень их агрессивности по общекислотному признаку. По этому признаку сточные воды делятся на два класса: сточные воды с $pH > 6,5$ и $pH < 6,5$.

Почвы с рН от 6 до 4 и ниже сильно агрессивны по отношению к железу и стали. Если рН находится в пределах от 6 до 6,5, почвы и сточные воды считаются просто агрессивными. Почвы и сточные воды от 6,5 до 8,5 неагрессивны по отношению к железу.

Окислительно-восстановительный потенциал в значительной степени влияет на соотношение различных форм ионов, содержащихся в сточных водах, а также на степень их агрессивности по отношению к бетону и стали. Если Eh сточных вод больше нуля, то среда является окислительной, то есть аэробной, и содержит определённое количество кислорода. В окислительной среде такие химические элементы, как сера, хром, ванадий, образуют растворимые соединения: сульфаты, хроматы, ванадаты, а трёхвалентное железо Fe^{3+} и четырёхвалентный марганец Mn^{4+} – труднорастворимые соли. В аэробных условиях при величине Eh , превышающего 0,5 В, и при $pH=6,5$ стальные конструкции служат долго. При снижении величины Eh до 0,4 В при том же значении рН среда становится агрессивной. Среды в сточных водах с Eh в интервале от 0,3 до 0,1 являются слабо- или умеренно агрессивными по отношению к стали. При $Eh < 0$ сточные воды становятся анаэробными. В таких водах кислород отсутствует. Вместо кислорода в сточных водах могут быть и контактировать с ней такие газы, как H_2S , CH_4 и другие агрессивные газы. Восстановительные реакции в сточных водах обеспечивают микроорганизмы, разлагающие находящиеся в них органические вещества. В анаэробных условиях Fe^{3+} и Mn^{4+} переходят в формы с более низкой валентностью, а сульфаты переходят в сульфиды. Наличие H_2S в сточных водах приводит к образованию малорастворимых сульфидов металлов. Анаэробные сточные воды агрессивны по отношению к бетону, а при $Eh=-0,1V$ – и к стали. Агрессивность сточных вод зависит от температуры. При повышении температуры от 25 до 70°C агрессивность сточных вод возрастает на одну ступень. Скорость омывания конструкций сточными водами и величина напора также вносят определённый вклад в агрессивность их по отношению к бетону и железобетону. К сожалению, очень трудно оценить степень химического воздействия сточных вод, в том числе и природных вод, на структуру бетона и железобетона. Это

вызывает определённые трудности в выборе правильных технологических решений, обеспечивающих долговечность конструкций из бетона и железобетона, омываемых и сточными, и природными водами. Классификация видов химической коррозии В.М. Москвина наиболее полно отражает процессы взаимодействия жидких сред любого химического состава с цементным камнем и бетоном.

1.4. Жесткость воды

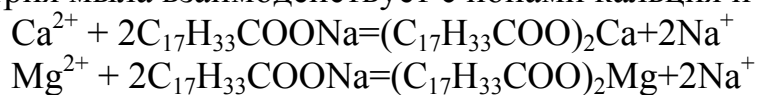
Жесткость – нежелательное свойство воды. Это связано с присутствием в воде ионов кальция, магния и трехвалентного железа, так как в природных водах преобладают ионы кальция и магния, а остальные присутствуют не всегда и в очень незначительных количествах. Жесткость характеризуется суммой ионов кальция и магния, находящихся в воде, выраженной в микрограмм-эквивалентах на 1 дм³ (мг-экв/дм³). Микрограмм-эквивалент – это 0,001 миллиграмм-эквивалента. Один миллиграмм-эквивалент соответствует содержанию в воде 20,04 мг/дм³ ионов кальция или 12,156 мг/дм³ ионов магния. Такой способ выражения жесткости соответствует истинному состоянию названных ионов в растворе и согласуется с ионной формой записи результатов анализа. По количеству растворенных в воде ионов кальция и магния природные воды делятся на следующие группы:

- общая жесткость меньше 1,5 мг-экв/дм³ – вода очень мягкая;
- общая жесткость меньше 1,5-3,0 мг-экв/дм³ – вода мягкая;
- общая жесткость меньше 3,0-5,4 мг-экв/дм³ – вода средней жесткости;
- общая жесткость меньше 5,4-10,7 мг-экв/дм³ – жесткая;
- общая жесткость более 10,7 мг-экв/дм³ – очень жесткая.

Жесткость природных вод различна. Наиболее мягкими водами являются воды атмосферных осадков (70-100 мг-экв/дм³). Жесткость подземных вод зависит от состава пород, с которыми соприкасаются воды. Так, грунтовые воды Карелии соприкасаются с практически нерастворимыми гранитными породами, поэтому имеют жесткость около 700 мг-экв/дм³. Грунтовые воды Донбасса, формирующиеся под воздействием меловых и доломитовых пород, характеризуются величиной жесткости 18-20 мг-экв/дм³.

Жесткость речных вод зависит от климатических условий и характера питания рек. При подземном питании жесткость больше. Наименьшая величина жесткости речной воды наблюдается в паводковый период, в летний период жесткость речных вод зависит от количества осадков, то есть от соотношения между поверхностным и подземным питанием рек. Жесткая вода вредна не только в промышленности, но и в быту. Так, при стирке белья в жесткой воде, содержащиеся в ней ионы кальция и магния

взаимодействуют с солями жирных кислот, входящих в состав мыла. Олеат натрия мыла взаимодействует с ионами кальция и магния по реакциям:



Образовавшиеся олеаты кальция и магния, нерастворимы в воде, поэтому в виде серых хлопьев оседают на белье.

Жесткость, обусловленная ионами кальция и магния, считается общей жесткостью. В воде эти ионы могут быть связаны с такими ионами: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} . Соответственно этому жесткость воды, связанная с присутствием гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, считается карбонатной жесткостью. Сульфаты и хлориды кальция и магния составляют некарбонатную жесткость. При нагревании гидрокарбонат кальция переходит в карбонат вследствие нарушения углекислотного равновесия по реакции:



Карбонат кальция имеет малую растворимость, которая составляет 14,45 мг/дм³ в дистиллированной воде при 25°C. При нагревании магний осаждается в воде основной соли $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или в воде гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 10,3$. Таким образом, при кипячении жесткость воды, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется. Поэтому такая жесткость называется временной или устранимой. При переходе HCO_3^- в CO_3^{2-} и при выпадении карбонатов, в воде остается некоторое количество ионов CO_3^{2-} , соответствующее произведению растворимости CaCO_3 . В присутствии посторонних ионов растворимость CaCO_3 значительно повышается. Поэтому гидрокарбонатную жесткость нельзя отождествлять с карбонатной. Разность между величиной карбонатной и устранимой жесткости, обусловленная карбонатами кальция и магния, называется остаточной жесткостью.

Таким образом, общая жесткость воды включает в себя устранимую, постоянную (сульфаты, хлориды, карбонаты, силикаты и другие соли кальция и магния), карбонатную (гидрокарбонаты и карбонаты кальция и магния) и некарбонатную (сульфаты, хлориды, силикаты и другие соли кальция и магния).

В различных типах природных вод соотношение между видами жесткости может быть различным. Если концентрация $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, то общая жесткость определяется суммой мг-экв/дм³ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, а содержание HCO_3^- соответствует величине устранимой жесткости. Такое соотношение наблюдается у большинства природных вод. В щелочных водах содержание ионов HCO_3^- (общая щелочность)

превышает сумму ионов кальция и магния. В этом случае общая жесткость определяется тоже суммой кальция и магния в мг/эquiv и принимается условно за карбонатную. Некарбонатная жесткость будет равна нулю.

1.4.1. Умягчение воды

Соли жесткости образуют накипь. Накипь различна по свойствам. Карбонатная накипь отличается только на стенках охлаждающей аппаратуры, имеет различную прочность и пористость. Сульфатная накипь обладает большой прочностью и малой пористостью. Силикатная накипь отличается малой теплопроводностью и большой прочностью, поэтому нежелательна.

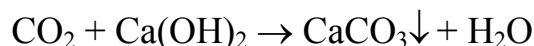
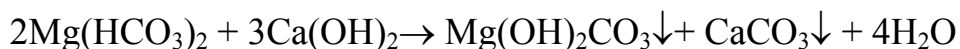
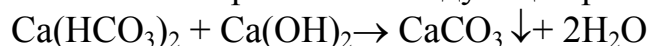
К питательной воде для паросиловых установок и других производств, в которых соли жесткости отрицательно сказываются на технологических процессах, предъявляются строгие требования. Поэтому предусматривается предварительная обработка воды, снижающая величину жесткости, которая называется умягчением. Умягчение воды производят двумя методами: методом осаждения и методом ионного обмена.

1.4.1.1. Методы осаждения

Методы осаждения основаны на удалении ионов кальция и магния из воды путем перевода их в труднорастворимые соединения – карбонаты, сульфаты, фосфаты и др. Ранее самым распространенным методом осаждения было известкование, основанное на обработке воды гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Сущность метода заключается в следующем. При известковании в воду дополнительно ионы кальция и гидроксиды, что приводит к нарушению равновесия между различными формами углекислоты вследствие связывания ионов водорода и избыточными ионами гидроксидов:



В процессе известкования протекают следующие реакции:



Как видно из уравнений при известковании воды происходит снижение величины гидрокарбонатной жесткости, то есть происходит уменьшение щелочности воды. При достаточной дозе извести уменьшается магниевая жесткость, но в воде появляется эквивалентное количество некарбонатной кальциевой жесткости. При известковании снижается также содержание свободной углекислоты. Известкование применяется для воды с большой величиной карбонатной жесткости с $\text{Щ}_k > 2$ мг-эquiv. (щелочности). В результате величина жесткости снижается до 0,7-1,0 мг-эquiv/дм³. Известко-

вание воды проводят при температуре 30°C и не выше. Известкование самостоятельно применяется редко, чаще всего он применяется перед катионированием воды. Метод известкования может проводиться одновременно с осветлением и коагуляцией.

Необходимую дозу извести предварительно рассчитывают по формуле

$$D_{\text{и}} = \text{Щ}_0 + (\text{CO}_2) + \Delta\text{Mg} + a \text{ (мг-экв/дм}^3\text{)},$$

если $\text{Щ}_0 < [\text{Ca}^{2+}]$; $\Delta\text{Mg} = 0$; $a = 0$, то $D_{\text{и}} = \text{Щ}_0 + (\text{CO}_2)$

если $\text{Щ}_0 > [\text{Ca}^{2+}]$, то доза извести будет равна

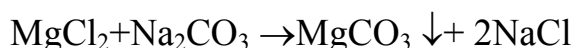
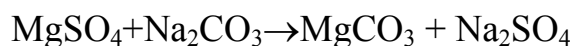
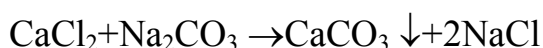
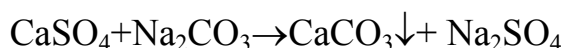
$$D_{\text{и}} = 2\text{Щ}_0 - [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CO}_2] + a,$$

где $D_{\text{и}}$ – доза стопроцентной извести; Щ_0 – гидрокарбонатная щелочность; $[\text{Ca}^{2+}]$ – кальциевая жесткость; $[\text{CO}_2]$ – количество свободной CO_2 в исходной воде; ΔMg – количество магния, подлежащее выделению; a – избыток извести, равный 0,05-0,2 мг-экв./дм³.

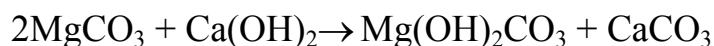
Все величины представлены в мг-экв./дм³.

При известковании образуется осадок, который частично используется в качестве контактной среды для ускорения роста частиц осадка.

Когда не требуется глубокого умягчения, то применяется известково-содовый метод, сущность которого заключается в том, что вода обрабатывается и известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и содой Na_2CO_3 , вследствие чего удаляется и карбонатная и некарбонатная жесткость. Карбонатная жесткость удаляется известью, а некарбонатная – содой. При этом протекают следующие реакции:



Карбонат магния MgCO_3 далее взаимодействует с известью:

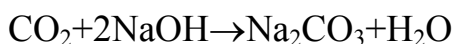
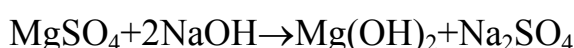
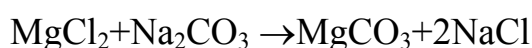
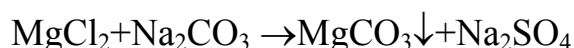
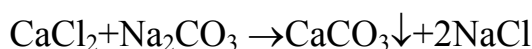
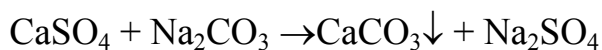


При обычной температуре глубина умягчения составляет 300-400 мкг-экв./дм³. Однако лучшие результаты по умягчению воды дает сочетание известково-содового метода с термическим методом, основанным на переходе гидрокарбонатов в карбонаты при нагревании:



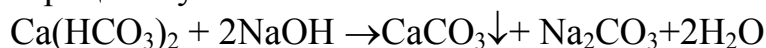
Иногда термохимическое умягчение сочетается с применением едкого натра NaOH и кальцинированной соды Na_2CO_3 , которые используют вместо извести. При температуре 96-98°C происходит термический распад

гидрокарбонатов и взаимодействие соды и NaOH с солями жесткости по реакции:

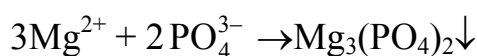
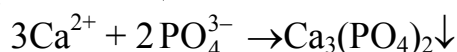


Наряду с труднорастворимым $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуется основной карбонат магния $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Термохимический метод умягчения позволяет уменьшать жесткость воды до 200 мкг-экв/дм³.

При определенном соотношении между карбонатной и общей жесткостью необходимое количество соды может образовываться в результате взаимодействия гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ с гидроксидом натрия NaOH в самом процессе умягчения:



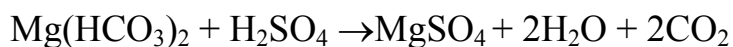
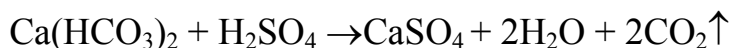
Вода, умягченная термохимическим методом и применяемая для питания паровых котлов, подвергается дополнительному доумягчению фосфатами. Сущность метода заключается в обработке воды тринатрий-фосфатом Na_3PO_4 . При этом ионы кальция и магния связываются в малорастворимые фосфаты кальция и магния:



Фосфатная обработка позволяет уменьшить жесткость до 20-40 мкг-экв/дм³. Образующиеся осадки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в виде хлопьев являются хорошими адсорбентами органических веществ и кремниевой кислоты из умягчаемой воды.

В воде, используемой для охлаждения, более опасной является гидрокарбонатная или устранимая жесткость, так как при нагревании такой воды происходит образование труднорастворимых карбонатов, которые отлагаются на стенках труб холодильников и теплообменников. В таких случаях водоподготовка состоит в обработке воды кислотой. Такая обработка называется импфирование. Импфирование проводится с целью перевода гидрокарбонатов кальция и магния в хорошо растворимые сульфаты или хлориды.

При импфировании происходит изменение солевого состава воды, которое можно выразить уравнениями:



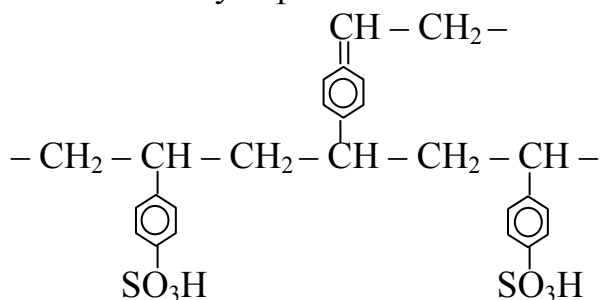
При обработке воды серной кислотой следует учитывать ограниченную растворимость CaSO_4 , которая понижается под действием сульфат-ионов и увеличивается в присутствии других солей и кислот.

1.4.1.2. Умягчение воды методом ионного обмена

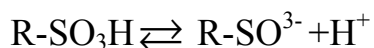
Реагентные методы не дают нужной степени умягчения воды, а также требуют большого расхода реагентов и сложны по технологическому осуществлению. Более эффективным методом умягчения и более технологически простым является ионный обмен. Для этого применяют особые вещества – иониты, которые представляют собой твердые электролиты, у которых один поливалентный ион является нерастворимым в воде. Вокруг него размещены подвижные ионы противоположного знака, способные к обмену на ионы.

В середине XIX века было открыто свойство почв обменивать в эквивалентных количествах входящие в их состав ионы на другие ионы, содержащиеся в почвенном растворе. Изучение свойств почв и некоторых минералов (глауконит) привело к созданию первого искусственного ионообменного материала – пермутита. В нашей стране работы по синтезу ионообменных материалов стали проводиться после Великой Отечественной Войны. В настоящее время в России выпускаются все классы и типы ионитов. В зависимости от того, какие ионы обмениваются – катионы или анионы – различают катиониты и анионит. Функциональными, способными к обмену ионов, у катионитов является сульфогруппа – SO_3H , карбоксильная группа – COOH , гидроксильная группа – OH .

Катиониты – это полимерные кислоты или их соли. Основу составляет углеводородная матрица, обладающая гидрофобными свойствами и нерастворимая в воде. На определенных участках матрицы расположены активные полярные группы, содержащие подвижные катиона водорода, натрия и др., способные к обмену на ионы окружающего раствора. Так, строение звена сульфокатионита можно представить следующим образом:



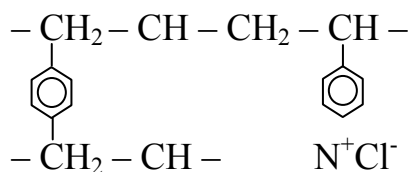
При контакте с водой иониты набухают вследствие гидратации полярных групп и происходит диссоциация активных групп с образованием подвижного катиона и фиксированного на матрице аниона $[RSO_3^-]$



Из уравнения следует, что матрица катионита с фиксированными анионами имеет отрицательный заряд.

Катиониты, содержащие сульфогруппу, отличаются высокой способностью к диссоциации и называются сильнокислотными. В практике водоподготовки применяется сильнокислотный катионит К-2-8, содержащий сульфогруппу. Его получают сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом. Катиониты марки К-2-8 могут работать при температуре до 100°C и отличаются высокой механической прочностью. Из зарубежных сильнокислотных катионитов следует назвать катиониты торговой марки гранион из КНФ: К-1-7 Na, К-1-7Н, D-001-7. Катиониты, содержащие различные активные группы, занимают промежуточное положение между сильно- и слабокислотными катионитами. К ним относятся сульфогли, содержащие группы $-SO_3H$, $-COOH$, катионит КУ-1, содержащий группы $-SO_3H$ и OH .

Аниониты – это полимерные основания или их соли. Функциональными группами анионитов являются вторичные ($-NH$), третичные ($\equiv N$) аминогруппы, четвертичные аммониевые основания или пиридиновые группы. Матрица анионита содержит активные полярные группы, способные диссоциировать в воде с образованием подвижных ионов (OH^- , Cl^- и др.). Фиксированные на матрице катионы сообщают аниониту положительный заряд. Звено анионита на основе пиридина имеет следующее строение:



Диссоциация анионита идет по схеме:



Аниониты, содержащие четвертичные аммониевые группы и пиридиновые основания, хорошо диссоциируют в водных растворах и являются сильноосновными ионитами. К ним относятся АВ-16, АВ-17-8, АВ-27. Из ионитов торговой фирмы гранион используются аниониты марок 201-7, 201-1, Д-201. Все они являются полифункциональными, то есть содержат третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые и пиридиновые основания. Если в анионите содержатся только вторичные и третичные аминогруппы, как в анионите АН-31 то он в водных растворах

диссоциирует мало и является низкоосновным анионитом. Из торговой марки гранион используются аниониты марок Д-301, Д-311. В практике умягчения воды применяется анионит ЭД-1022, который обладает свойствами как слабо- так и сильноосновных анионитов, поскольку содержат вторичные, третичные и четвертичные основания.

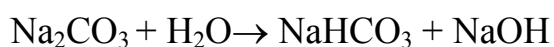
Основной характеристикой ионитов является величина рабочей динамической обменной емкости, которая определяется количеством ионов в мг-экв/дм³ или в мг-экв/м³, поглощенных набухшим ионитом. Рабочая обменная емкость зависит от природы ионита и поглощаемых ионов, от реакции среды и концентрации одноименных ионов в обрабатываемом растворе. Катиониты способны к обмену ионов водорода, натрия и др. В соответствии с этим разлагают Н-катиониты, Na-катиониты и др. Обменная емкость у различных форм катионитов различна. Н-катиониты имеют меньшую обменную емкость, так как выходящие в раствор ионы водорода подавляют диссоциацию катионита, обладающие свойствами слабой кислоты. Натриевые соли этих кислот имеют большую степень диссоциации, поэтому Na-катионитовая форма является более активной. Различные ионы обмениваются с неодинаковой скоростью. Она зависит от валентности, размера иона, величины его заряда и способности к гидратации. Влияние перечисленных факторов выражается электрохимической подвижностью иона. Чем больше электрохимическая подвижность иона, тем легче он проникает из раствора в ионную атмосферу ионита, обуславливая величину рабочей обменной емкости по этому иону. Скорость обмена реакции возрастает с увеличением валентности иона и уменьшается с увеличением степени гидратации. Сначала протекает поглощение всех ионов из раствора, затем в фильтрат переходят ионы, обладающие меньшей подвижностью. Сильнокислотные катиониты способны к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Слабокислотные катиониты имеют наибольшую величину рабочей обменной емкости в щелочной среде, так как в этих условиях увеличивается диссоциация карбоксильных групп. В кислой среде обменная емкость слабокислых катионитов незначительна. Аниониты способны к обмену ионов только в кислой среде, так как только в этом растворе происходит образование малодиссоциированных соединений. На величину рабочей обменной емкости оказывает влияние скорость фильтрации через ионитовый фильтр. Эта зависимость распространяется на все виды ионитов. Зерна ионитов имеют размер 0,3-2,0 мм. Чем меньше размер зерен, тем больше площадь активного обмена, тем полнее идет извлечение ионов из раствора.

Ионный обмен происходит эквивалентно, то есть число ионов ионита, перешедшие в раствор соответствуют числу ионов, поглощенных из раствора. Ионный обмен между ионитом и ионами окружающего раствора есть процесс обратимый, и подчиняется закону действия масс. Ионы,

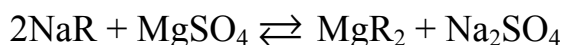
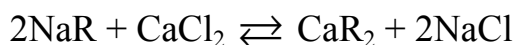
поглощенные ионитом, можно десорбировать введением раствора, содержащего ион, который способен вступить в реакцию обмена с поглощенным ионом. Это позволяет регенерировать отработанные иониты. Регенерация катионитов производится кислотой (для Н-катионитов) или раствором хлорида натрия NaCl (для Na-катионитов). Аниониты регенерируют растворами едкого натрия NaOH, раствором соды и раствором соляной кислоты HCl.

1.4.1.2.1. Na-катионирование

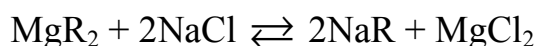
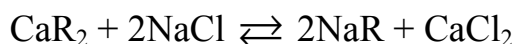
Сущность процесса заключается в том, что на фильтре, заполненном Na-катионитом, происходит замена ионов натрия эквивалентным количеством ионов кальция и магния из умягчаемой воды. В итоге соли карбонатной жидкости заменяются соответствующими солями натрия. Этот метод применим для умягчения вод с небольшой карбонатной жидкостью, так как образование гидрокарбоната NaHCO₃ и карбоната натрия Na₂CO₃ в воде повышает щелочность воды. При нагревании NaHCO₃ переходит \rightleftharpoons в карбонат Na₂CO₃, а степень гидролиза увеличивается при повышении температуры, поэтому в воде появляется свободная щелочь по уравнениям:



Реакции обмена, протекающие при Na-катионировании, записываются в общем виде следующим образом:



Na-катионитовые фильтры регенерируют 5-10 % раствором хлорида натрия:

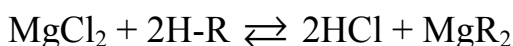
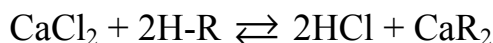
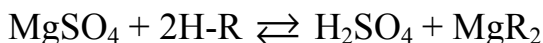
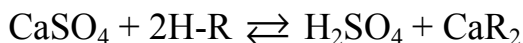
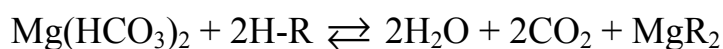
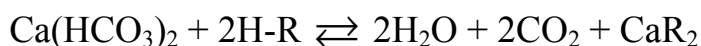


В результате перехода гидрокарбоната натрия в карбонат образуется свободная щелочь NaOH, поэтому воду после Na-катионирования нейтрализуют кислотой или смешивают с Н-катионированной водой.

1.4.1.2.2. Н-катионирование

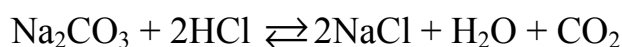
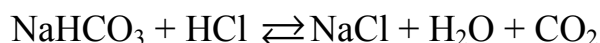
Сущность Н-катионирования заключается в том, что ионы водорода Н-катионита обмениваются на содержащиеся в воде ионы кальция и

магния. В обработанной воде появляется эквивалентное количество свободных кислот по реакциям:

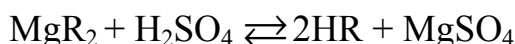
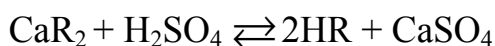


Н-катионирование применимо для вод с небольшой до 1 мг-экв/дм³ некарбонатной жидкостью. После Н-катионирования вода не содержит карбонатов, так как они заменяются свободной углекислотой. Вследствие накопления свободных кислот вода после такой обработки имеет $\text{pH} < 7$ и является агрессивной по отношению к металлам. Для устранения кислотности свободную углекислоту удаляют и нейтрализуют воду щелочью NaOH или смешением с Na-катионированной водой.

Протекают следующие реакции:



Насыщенные ионами кальция и магния Н-катионитовые фильтры регенерируют 1-2 % раствором серной кислоты:



Для полной регенерации раствор должен смениться в порах ионита 3-4 раза. Для получения стабильной воды в практике умягчения сочетают обработку воды на Н-катионитовых фильтрах с последующим смешением одной и другой воды, исходя из величин щелочности и жесткости. Вода, подаваемая на катионитовые фильтры, должна быть предварительно осветлена.

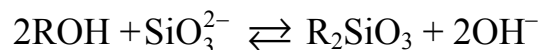
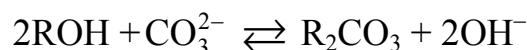
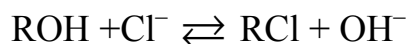
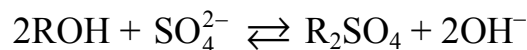
1.5. Обессоливание воды

Обессоливание воды означает уменьшение содержания в нейрастворенных солей. Этот процесс называют также демонизацией или деминерализацией воды. Существует несколько способов обессоливания:

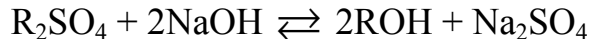
1. Химический ионообменный.
2. Термический.
3. Мембранные: обратный осмос и нанофильтрация.
4. Электролиз.

1.5.1. Химическое обессоливание воды

При пропускании воды через фильтр, заполненный ионитом, происходит обмен между гидроксильными ионами анионита и анионами, содержащимися в воде, по следующей схеме:



После прохождения через анионитовый фильтр появляются гидроксильные ионы в количестве эквивалентном, поглощенным анионами из воды. При смешивании воды, прошедшей через Н-катионитовый фильтр, и воды, прошедшей через ОН-анионитовый фильтр, получается вода, не содержащая растворенных солей. Если из воды удаляются все ионы растворенных соединений, то обессоливание считается полным. Частичное обессоливание происходит тогда, когда из воды удаляются отдельные ионы с целью понижения величины общего солесодержания. Анионит регенерируют раствором щелочи NaOH и он заряжается гидроксильными группами по реакции:



Обессоливание необходимо для воды, идущей на питание паровых котлов и применяется в том случае, когда суммарное содержание сульфат- и хлорид-ионов не превышает 3-4 мг-экв/дм³.

Полное химическое обессоливание представлено на рис. 1.4.

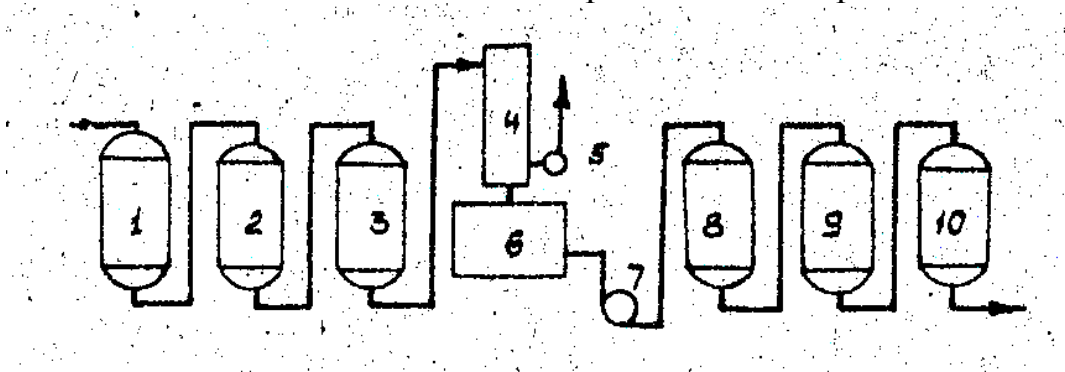


Рис. 1.4. Схема полного химического обессоливания воды:
1 – катионитовый фильтр 1-й ступени; 2 – анионитовый фильтр 1-й ступени;
3 – катионитовый фильтр 2-й ступени; 4 – декарбонизатор;
5 – вентилятор; 6 – резервный бак; 7 – анионитовый фильтр 2-й ступени;
8 – катионитовый фильтр 3-й ступени; 9 – анионитовый фильтр 3-й ступени;
10 – анионитовый фильтр 3-й ступени

1-я ступень обессоливания представлена Н-катионитовым и ОН-анионитовым фильтрами. На сильнокислотном Н-катионитовом фильтре (сульфоуголь, катионит марки КУ-2-8 происходит обмен катионов, содержащихся в воде, на ион водорода катионита. Ренерация фильтра производится в основном серной, и реже соляной кислотой.

Слабоосновной анионитовый фильтр служит для обмена анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- и др.) на гидроксильные ионы аниониты. Анионы слабых кислот при этом остаются в воде. Загрузки фильтра производится анионитом ЭД-1022. В начале работы анионитового фильтра происходит поглощение углекислоты CO_2 . Затем углекислота десорбируется вследствие замещения ее анионами сильных кислот. Анионитовый фильтр 1-й ступени регенерируют раствором NaOH или отработанным раствором регенератора после сильноосновного анионитового фильтра 2-й ступени обессоливания.

2-я ступень обессоливания воды предназначается для обмена катионов и анионов, оставшихся после обработки воды на фильтрах первой ступени. Н-катионитовый фильтр регенерируют 2 %-м раствором серной или соляной кислот. Перед подачей воды на анионитовый фильтр 2-й ступени производится удаление свободной углекислоты, образовавшейся в результате обмена катионов ее солей на ион водорода. Это необходимо делать потому, что при обескремнивании воды на сильноосновном анионитовом фильтре 2-й ступени идет поглощение углекислоты. Следствием этого является уменьшение обменной емкости фильтра по кремниевой кислоте и увеличение расхода регенерируемого раствора. Удаление углекислоты производится в деаэраторах, где вода разбрызгивается вентилятором на мельчайшие капли, которые подаются противотоком встречному потоку греющего пара. Растворимость углекислоты при повышении температуры уменьшается и углекислый газ выделяется из воды. Удаление углекислоты можно производить в вакуумных деаэраторах. Обескремнивание воды производится на сильноосновном анионитовом фильтре, загруженным анионитом марки АВ-17-8. Здесь также происходит удаление оставшихся анионов и углекислоты. Ренерация этого фильтра производится раствором щелочи NaOH , сначала 2-3 %-м раствором, а затем 02-03 %-м раствором.

3-я ступень глубокого обессоливания воды представлена парой ионитовых фильтров и служит для обмена катионов и анионов, попадание которых в воду возможно в результате «проскока» или несвоевременного отключения фильтра, утратившего обменную емкость.

Два последних фильтра называются буферными фильтрами и могут быть заменены фильтром смешанного действия (ФСД), содержащим сильнокислотный катионит и сильноосновной анионит. Применение такой схемы позволяет снизить солесодержание воды до $0,10 \text{ мг/дм}^3$ с остаточным содержанием кремниевой кислоты не выше 30 мкг/дм^3 . Вода,

обессоленная химическим путем, содержит значительное количество органических веществ, которые обладая кислотными или основными свойствами и способностью к диссоциации, вступают в реакции обмена с катионитом или анионитом. Недиссоциирующие органические вещества частично адсорбируются на поверхности зерен ионитов.

Обессоленная вода не обладает коррозионным действием. Обессоливание применяется для получения чистой и ультрачистой воды для фармацевтики, медицины, микроэлектроники, теплоэнергетики, химической и других отраслей промышленности. Обессоливание воды методом ионного обмена целесообразно проводить для вод, имеющих исходную степень минерализации 800-1000 мг/дм³. При более высокой минерализации экономически более выгодными являются термический метод дистилляции и обратного осмоса (гиперфльтрация и ионофльтрация). Гиперфльтрация и ионофльтрация относятся к мембранным методам обессоливания. Существует другие методы обессоливания воды.

1.5.2. Термический метод

Термический метод обессоливания – это дистилляция, перегонка, выпарка. Основой процесса является перевод воды в паровую фазу с последующей ее конденсацией. Для испарения воды требуется подвести, а при конденсации пара отвести тепло фазового перехода. При образовании пара в него переходит и молекулы растворенных веществ в соответствии с их летучестью. Преимуществом метода дистилляции является минимальное количество используемых реагентов и объем отходов, которые получаются в воде твердых солей. Эффективность метода определяется режимом испарения и степенью рекуперации тепла фазового перехода при конденсации пара. По характеру использования дистилляционные установки подразделяют на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные. Однако из термических методов наибольший интерес представляет сочетание выпарных установок с ионообменными и реагентными методами. Это позволяет оптимизировать расход реагентов, тепла и решить как экономические, так и экологические проблемы. Термический метод связан с изменением агрегатного состояния воды.

1.5.3. Обратный осмос и нанофльтрация

Обратный осмос и нанофльтрация являются мембранными способами обессоливания воды. Степень обессоливания определяются селективностью мембран. Обратный осмос – это процесс выделения из воды полностью или частично растворенных примесей посредством фильтрования ее под давлением до 10 МПа через полупроницаемую мембрану, которая пропускает воду и задерживает ионы или молекулы растворенного вещества. Давление на мембрану создается в направлении, обратном

осмотическому. Извлекаемое из исходной воды – раствора вещество не должно сорбироваться ни на поверхности, ни в толще обратно-осмотических мембран. Накапливание извлеченного растворенного вещества сопровождается повышением гидростатического давления и увеличением проникновения растворенного вещества в фильтрат. Устройства или аппараты, в которых протекает обратноосмотический процесс, должны быть проточного типа. В них водный раствор разделяется на два потока: обессоленная вода, содержащая значительно меньше, чем исходная, растворенных веществ, и концентрат, в котором их больше, чем в исходной воде. Технологические свойства мембран характеризуются удельной водопроницаемостью, пропускной способностью и селективностью. Пропускная способность мембран зависит от скорости фильтрования исходной воды, которая находится в прямой зависимости от давления фильтрования и осмотического давления. При прохождении обессоленной воды через мембрану на её поверхности возникает так называемая концентрационная поляризация растворенных веществ, при градиенте концентраций, направленно перпендикулярно поверхности мембраны. Это приводит к ухудшению обратноосмотического процесса. Обратноосмотические мембраны производят из разных материалов, пористого стекла, керамики, полимеров и специальных жидкостей. Наибольшее распространение в практике обессоливания находят мембраны из ацетилцеллюлозы и полиамидов. Мембраны делают плоскими (листовыми), трубчатыми и в виде полых волокон. Плоские мембраны выпускают в виде непрерывной ленты толщиной 250-300 мкм и шириной 1 м. Трубчатые мембраны в зависимости от конструкции фильтрующего элемента могут фильтровать из внутреннего пространства наружу через трубу, а также в обратном направлении. Мембраны в виде полых волокон используют при подаче исходной воды к внешней поверхности волокон. В зависимости от природы полимера наружный диаметр полых волокон составляет 40-210 мкм при толщине стенок 10-50 мкм. Обратноосмотические мембраны из полимеров имеют анизотропную структуру: состоят из поверхностного тонкопористого слоя толщиной 0,25-0,5 мкм и крупнопористого слоя толщиной 100-200 мкм. Тонкопористый слой является селективным, играет барьерную роль для растворенного вещества. От количества этого слоя зависит задерживающая способность мембраны. Крупнопористый слой находится под активным селективным слоем, служит подложкой, повышающей механическую прочность мембраны и обеспечивающей отвод фильтрата в дренажную систему обратноосмотического фильтрующего элемента. Низконапорный обратный осмос обеспечивает глубокое обессоливание. Максимальная эффективность по всем компонентам обеспечивается обратноосмотическими мембранами, работающими при высоком давлении. Другим мембранным способом очистки является нанофильтрация. От обратного осмоса нанофильтра-

ция отличается тем, что отверстия-поры в мембране при нанофильтрации меньше в 10-50 раз, чем в мембране при обратном осмосе. Давление, требуемое для хорошей нанофильтрации выше в 2-3 раза, чем нужное для ультрафильтрации. Нанофильтрация позволяет почти полностью удалять из воды крупные многовалентные ионы, такие как кальций, магний, свинец, медь, ртуть, марганец, железо, фосфаты, пестициды и другие ионы. Однако нанофильтрация не может удалять нитраты, так как ионы NO_3^- одновалентные, маленькие и проходят через поры. Нанофильтрация удаляет из воды все загрязнения, которые удаляются и при обратном осмосе. При нанофильтрации происходит безреагентная дезинфекция воды, вода обеззараживается. При нанофильтрации удаляется и жесткость воды. Нанофильтрация – есть безреагентное умягчение воды. В зависимости от размера пор. В зависимости от размера пор вода умягчается, то есть удаляются соли кальция и магния, на 30-99 %. Нормальное для нанофильтрации удаление ионов, но достигнуть только частичного обессоливания. Более глубокое обессоливание обеспечивает низконапорный обратный осмос. Суммарная степень обессоливания зависит от катионного и анионного состава для низконапорного обратного осмоса – 80-95%, для высоконапорного обратного осмоса – 98-99 %.

Для нормальной эксплуатации обратноосмотических и нанофильтрационных установок необходимо чтобы вода, подаваемая на мембраны, соответствовала определенным нормам вода, должна содержать:

1. Менее $0,56 \text{ мг/дм}^3$ коллоидных загрязнений.
2. Менее $2-3 \text{ мг/дм}^3$ коллоидных загрязнений.
3. Свободного хлора менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ для композитных полиакриламидных мембран и менее $0,6-1,0 \text{ мг/дм}^3$ для ацетатцеллюлозных.
4. Малорастворимые соли железа, кальция, магния, стронция в концентрациях, не вызывающих отложение на мембранах.
5. Микробиологические отложения должны отсутствовать.
6. Температура подаваемой воды не должна превышать $35-45^\circ\text{C}$.
7. pH исходной воды должен находиться в пределах $3,5-7,2$ для ацетатцеллюлозных мембран и $2,5-11,0$ для полиакриламидных.

Для обеспечения указанных требований необходимо производить предочистку воды перед ее подачей на мембранную установку. Мембранная установка включает узлы: механической фильтрации, обезжелезивания, дехлорирования, умягчения и дозирования ингибитора, обеззараживание ультрафиолетом. Все показатели мембран даются для температуры 25°C . В реальных условиях температура значительно ниже. Температура существенно важный фактор. Так, при температуре 25°C мембрана дает $500 \text{ дм}^3/\text{час}$, а при температуре 10°C – $330 \text{ дм}^3/\text{час}$ и еще меньше при температуре 5°C – $250 \text{ дм}^3/\text{час}$. На рис. 1.5 представлены мембранные процессы очистки воды от большинства загрязнений.

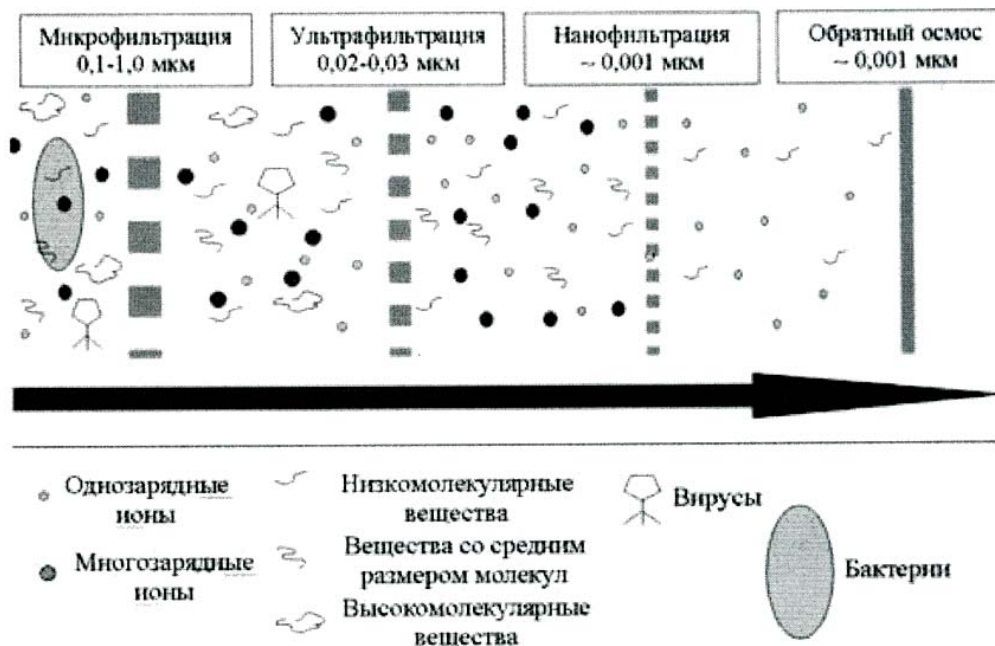
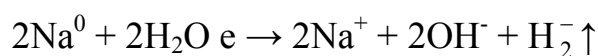
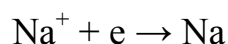
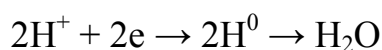


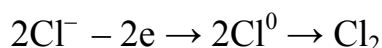
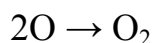
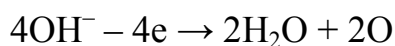
Рис.1.5. Мембранные методы очистки воды

1.5.4. Электродиализ воды

Электродиализ – это процесс удаления из водных растворов, являющихся электролитами (проводников второго рода) ионов растворенных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. При наложении постоянного электрического поля на раствор, в последнем возникает движение ионов водорода и любых других катионов к отрицательно заряженному катоду, а анионов – к положительно заряженному аноду. На катоде протекают реакции восстановления:



На аноде протекают реакции окисления:



В электродную ячейку помещают около катода мембрану, выполненную из катионита и пропускающую только катионы, а около анода помещают анионитовую мембрану, пропускающую только анионы. Такое расположение мембран исключает перенос ионов H^+ и OH^- , образующихся у электродов и получается, что объем ячейки оказывается разделенным на

три камеры. В катодную камеру из средней камеры будут проходить только катионы, движущиеся только к катоду, а в анодную камеру – только анионы. Концентрация ионов в средней камере будет уменьшаться и вода станет менее минерализованной, а в приэлектродных камерах минерализация воды будет увеличиваться. По закону Фарадея теоретическое количество электричества $Q_{\text{теор}}$, расходуемое на перенос 1 г-экв вещества, равно 26,8 А·г или 96491 кулон (Кл). Отсюда количество электричества в А·г, необходимое для минерализации 1 м³ воды от концентрации C_1 до концентрации C_2 (г-экв/дм³) определяется по формуле

$$Q_{\text{теор}} = (I t)_{\text{теор}} (C_1 - C_2),$$

где I – сила тока, проходящего через раствор, А; t – время, час.;

При проведении электролиза наблюдаются потери напряжения на преодоления омических сопротивлений в ячейках и на электродах, поэтому потребляемое количество электричества превышает теоретическое. Степень совершенства электролиза характеризуется коэффициентом выхода по току $h_э$, который выражается формулой

$$h_э = (I t)_{\text{теор}} / (I t)_{\text{прак.}}$$

Теоретически $h_э$ изменяется в пределах от 0,3 для неактивных мембран до 1,0 в идеальном процессе. Потери напряжения на электродах, составляющие 3-4 В значительно превышают потери на омическое сопротивление в мембранах и растворе, которые составляют 1-2 В, поэтому в трехкамерном электролизаторе свыше 2/3 энергии расходуется бесполезно. Для снижения перечисленных потерь до 3-5 % применяются многокамерные электролизаторы, состоящие из большого числа узких камер (до 300 таких камер). В крайних камерах диализатора помещают катод и анод, изготовленные для предотвращения их растворения из электрохимически инертного материала (платинированного титана). На рис. 1.6 представлена схема многокамерного электролизатора.

Из рис. 1.6 видно, что вода, поступающая в четные камеры, теряет ионы примесей и обессоливается. В нечетных камерах вода обогащается солями. Обессоленная вода, концентрат (рассол) собираются и отдельно выводятся из аппарата. Ионитные мембраны, используемые в электролизе, должны обладать высокой селективностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью, высокой механической прочностью, химической стойкостью и иметь длительный срок эксплуатации. В табл. 1.6 представлены характеристики ионообменных мембран из катионита (МК) и из анионита (МА).

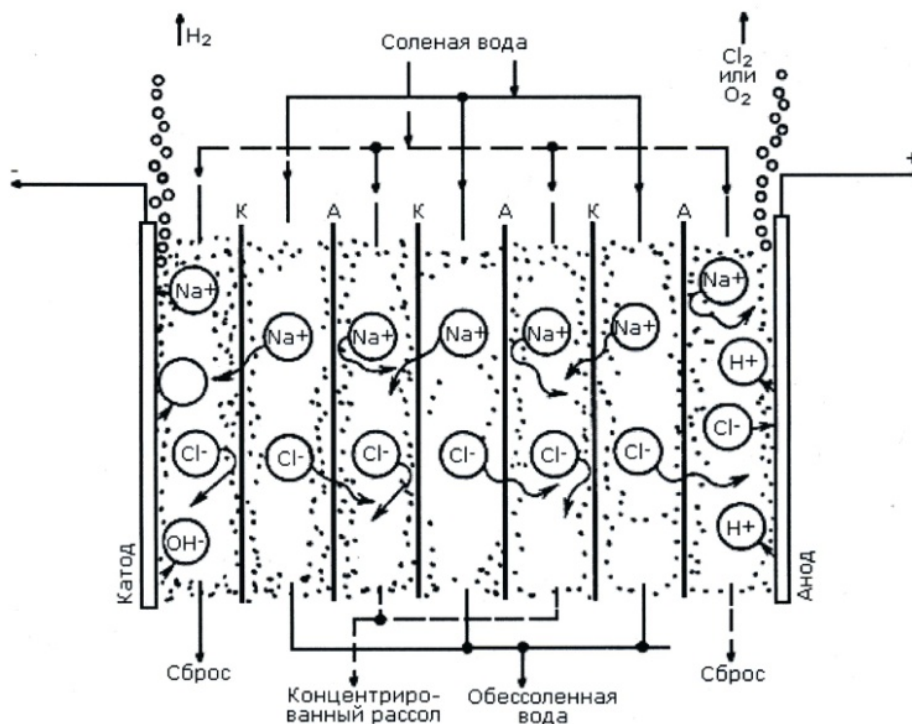


Рис.1.6. Схема многокамерного электродиализатора

Таблица 1.6

Характеристика ионообменных мембран

Марка мембраны	Размер, мм	Селективность в 0,1н растворе NaCl	Удельное электрическое сопротивление в 1н растворе NaCl, ом·см	Набухаемость (по толщине), %
МК-40	1420×450×0,3	0,96-0,97	150-180	30±5
МКК	1000×500×0,2	0,95-0,96	90-100	7-9
МК-41Л	1350×450×0,6	0,96	300	-
МА-40	1420×450×0,3	0,93-0,96	180-200	30±5
МАК	1000×500×0,15	0,95-0,96	80-100	8-10
МА-41М	1420×450×0,6	0,96	500	2,5

Недостатки электролиза:

1. Повышение электрического сопротивления в камерах с ростом степени обессоливания.
2. Перенос воды через мембраны в процессе осмоса.
3. Разложение воды при высоких плотностях тока.
4. Возможность образования осадков на мембранах в камерах концентрирования.

Опытным путем установлено, что при концентрации солей в камерах обессоливания ниже 200-300 мг/дм³ резко возрастает расход энергии, что ограничивает глубину обессоливания воды указанными пределами. Огра-

нение плотности тока при электродиализе связано с явлением концентрационной поляризации, которая возникает на ионитных мембранах. Сущность этой поляризации заключается в том, что движение ионов через мембрану под действием электрического тока идет быстрее, чем в растворе. Это приводит к падению концентрации около отдающей стороны.

Существует такая плотность тока, которая называется предельной и при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижаются до 0 и начинается перенос ионов H^+ и OH^- , образовавшихся при электролизе воды. Концентрационная поляризация вызывает перерасход электроэнергии, не снижая солесодержания воды, что приводит к изменению рН среды и образованию осадков на мембранах. Перед электродиализом исходная вода, используемая в электродиализаторах, требует предварительной очистки с тем, чтобы свести к минимуму возможность образования остатков в камерах из взвешенных частиц, шлама из твердой фазы карбоната кальция $CaCO_3$ и гидроксида магния $Mg(OH)_2$. Наличие в воде ионов железа, марганца и органических веществ, приводит к отравлению мембран и снижению их электрической проводимости, поэтому перечисленные ионы также должны быть удалены из воды. Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтр-пресса и включаются в схему водоподготовки последовательно или параллельно в зависимости от условий применения. Однако в настоящее время наилучшие экономические, экологические и технологические показатели имеют комбинированные схемы водоподготовки, когда первая стадия обессоливания воды осуществляется обратным осмосом, а более глубокая доочистка воды – ионным обменом или электродиализом в случае использования на первой стадии двухступенчатого обратного осмоса. Такая схема позволяет сократить по сравнению с чистым ионным обменом расход реагентов и объем сброса в канализацию вредных веществ примерно в 10-15 раз при достижении высокого качества очистки воды.

Глава 2. ХИМИЯ ТОПЛИВА И ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКА

Энергетика – основной движущий фактор развития всех отраслей промышленности, транспорта, коммунального и сельского хозяйства, база повышения производительности труда и благосостояния народа. Доля участия энергетических и особенно теплоэнергетических предприятий в загрязнении окружающей среды продуктами сгорания органических видов топлива, содержащих вредные примеси, а также отходами низкопотенциальной теплоты, очень велика. Воздействие тепловых энергоустановок – котельных, электростанций – на окружающую среду зависит во многом от вида сжигаемого топлива [5-8].

2.1. Топливо. Классификация и общая характеристика

Топливо. Источником тепловой энергии на земле является топливо. Химическим топливом называют вещества, реагирующие с кислородом воздуха и выделяющие при этом большое количество тепловой энергии. Однако не все вещества, способные реагировать с кислородом воздуха, можно считать топливом. Горючие вещества, которые встречаются в природе в значительных количествах и их сравнительно легко добывать, являются топливом. Эти вещества не должны терять своих тепловых свойств при длительном хранении и должны относительно легко загораться. Топливо существует в трех агрегатных состояниях: в твердом, жидком и газообразном.

Природное топливо относится к группе осадочных пород вместе с глинами, известняками, песками и др. Обычно считают, что порода – это твердое вещество. Однако существуют и жидкие и газообразные породы. Все вместе горючие породы образуют особое семейство, получившее название каустобиолитов. В переводе с греческого это означает – горючий органический камень. Среди каустобиолитов различают каустобиолиты нефтяного ряда и угольного ряда [9].

По происхождению топливо делится на естественное, или натуральное, то есть добываемое в готовом виде, и искусственное, получаемое при переработке естественного топлива или других веществ, в первоначальном виде не относящихся к топливу.

Все источники тепловой энергии условно делят на первичные и вторичные. Первичными источниками энергии называют вещества, энергетический потенциал которых является следствием природных процессов и не зависит от деятельности человека. К ним относятся ископаемые горючие и расщепляющиеся вещества, нагретые до высокой температуры в недрах земли. Вторичными источниками энергии называют

вещества, обладающие определенным энергетическим потенциалом и являющиеся побочными продуктами деятельности человека: отработавшие горючие органические вещества, городские отходы, горячие отработанные теплоносители промышленных производств (газ, вода, пар), нагретые вентиляционные выбросы, отходы сельскохозяйственного производства. Ресурсы первичных источников энергии на земле оцениваются общими запасами каждого источника и его энергетическим потенциалом, то есть количеством тепловой энергии, которая может быть выделена из единицы его массы. Например, нефть имеет энергетический потенциал, равный 10000–13000 мДж/т массы, природный газ – от 47210 до 50650 мДж/т массы.

В табл. 2.1 приводится классификация топлива по происхождению. Из перечисленных в табл. 2.1 видов топлива основным источником энергии является нефть, потому что жидкое топливо наиболее удобно: оно легко транспортируется по нефтепроводам, высококалорийно (превосходит уголь в 1,5–3 раза), не содержит минеральных примесей (золы). Кроме того, подвижные потребители энергии, такие как автомобили, самолеты, тракторы, могут использовать только жидкое топливо.

Т а б л и ц а 2 . 1

Классификация топлива по происхождению и агрегатному состоянию

Натуральное (естественное) топливо		
твердое	жидкое	газообразное
Растительное (дерево, солома, лузга и др.) Ископаемое (торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит, сланцы, богхеды и др.)	Ископаемое (нефть)	Природный (естественный) горючий газ. Попутный нефтяной газ
Искусственное топливо		
твердое	жидкое	газообразное
Древесный уголь, торфяной уголь, угольный полукокс, кокс торфяной, угольный и нефтяной (термохимическая переработка). Брикеты из древесных опилок, торфа, угля и других материалов (механическая переработка)	Бензин, лигроин, керосин, соляровое масло, мазут (термохимическая переработка из нефти). Полученное химической переработкой натурального топлива (бензин, керосин, лигроин, дизельное топливо, мазут, спирт, бензол, толуол, коллоидное топливо)	Нефтяные газы, полученные термическим разложением нефти. Полученные при химической переработке твердого топлива газы: генераторный газ, водяной, полукоксовый, коксовые газы гидрогенерации, газы синтез-процессов

В настоящее время наблюдается возврат к идее получения искусственной экологически чистой нефти. Еще в 1908 году русский изобретатель И.И. Орлов доказал возможность синтеза нефтяных углеводородов из CO и H₂. Смесь этих газов получила название водяного газа.

Немецкие ученые Фишер и Тропш создали технологию получения синтетической нефти из бурых углей. Синтез нефти осуществляется путем контакта водяного газа при температуре 180–200 °С и атмосферном давлении с оксидными железно-цинковыми катализаторами. Водяной газ получали газификацией бурых углей.

Природные запасы нефти ограничены, поэтому идея получения синтетической нефти из воздуха является актуальной.

На рис. 2.1 приводится схема получения экологически чистой синтетической нефти из воздуха. Наиболее экологически высококачественным топливом является природный газ. Его удобнее использовать, он не содержит минеральных примесей, но у природного газа есть один важный недостаток – низкая удельная масса, вследствие чего дорога его транспортировка и трудно создать запас газообразного топлива для транспортных средств. Однако мировые запасы природных газов и нефти ограничены. Основными заменителями этих энергоносителей являются угли и сланцы, запасов которых хватит на несколько столетий. Например, потенциальные запасы сланцев, если их пересчитать на нефтяной эквивалент, оцениваются величиной, приблизительно в 13 раз большей, чем аналогичные запасы нефти. Уголь и сланцы являются экологически низкокачественным видом топлива. Они отличаются от нефти не только агрегатным состоянием, но химическим составом. В нефти нет золы, тогда как в углях содержится от 3 (в лучших) до 50 % (в худших) золы; в сланцах же зола составляет от 50 до 95 %. Органическая масса и углей и сланцев содержит до 25 % кислорода, а нефть содержит лишь следы. По сравнению с нефтью сланцы и особенно угли обеднены водородом. Атомное отношение H/C в углях от 0,6 до 1; в сланцах – от 1,5 до 1,6; в нефтях от 1,6 до 1,8; в продуктах перегонки нефти – от 1,8 до 2.

Чтобы сделать сланцы и особенно угли экологически более чистым топливом, необходимо убрать из их структуры золу. Для этого используются такие виды переработки, как термическое разложение угля и сланцев, газификация углей с целью превращения их в газ, гидрогенизация или гидрирование углей с целью превращения их в синтетические жидкие углеводороды, заменяющие нефть [10,11].

Топливо делится на теплостойкое, переходящее при нагревании из одного агрегатного состояния в другое без разложения, и не теплостойкое, которое при нагревании разлагается. Жидкое и газообразное топлива теплостойкие, твердое – не теплостойкое. Всякое топливо состоит из горючей и негорючей части. Горючая часть топлива, или органическая масса, включает в себя сложные органические вещества, в состав которых

входит углерод, водород, кислород, азот, сера. Часть серы, входящая в минеральные примеси, образующиеся при горении топлива, относится к негорючей массе.

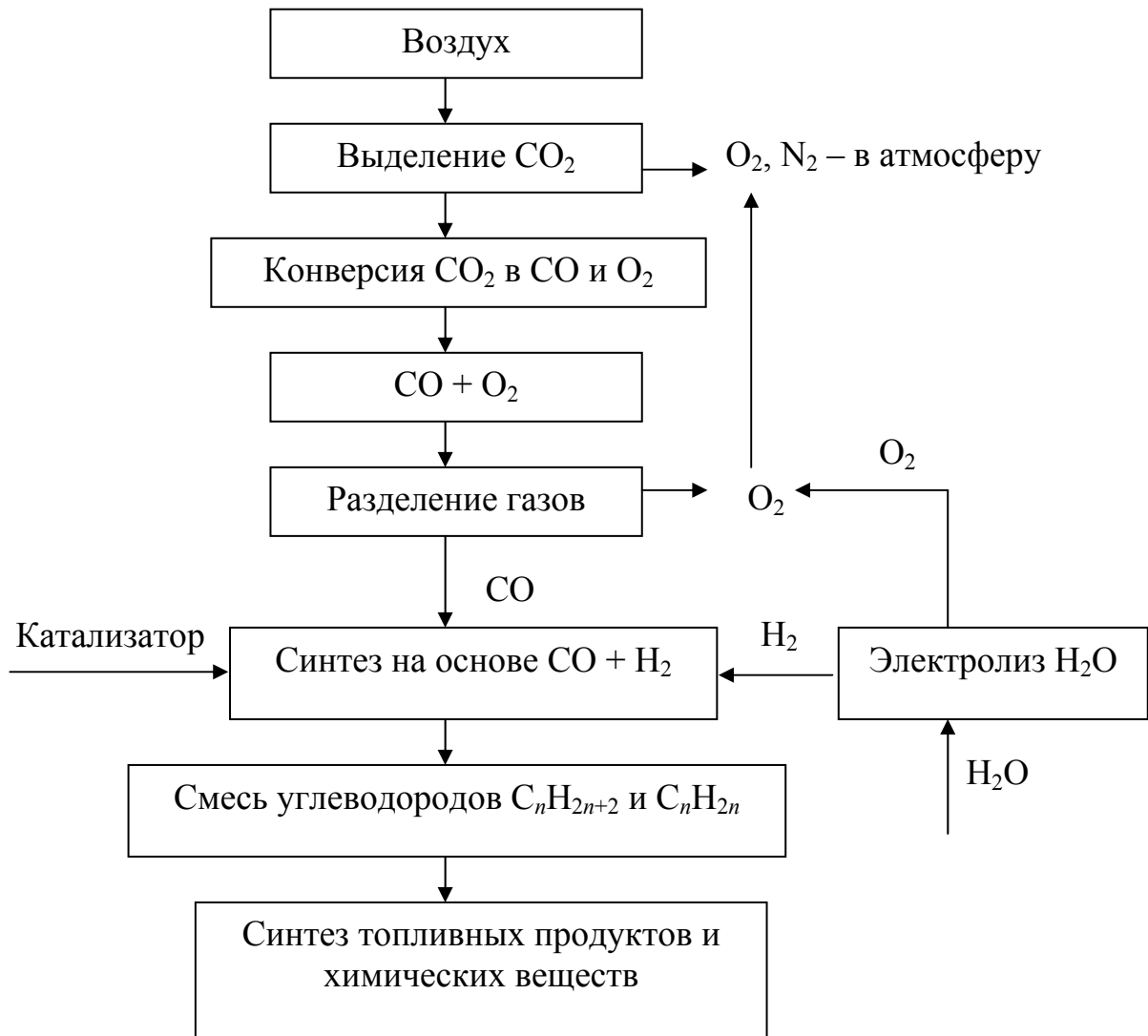


Рис. 2.1. Схема получения синтетической нефти из воздуха [9]

В табл. 2.2 приведен рабочий состав топлива. Из таблицы видно, что негорючая часть топлива состоит из влаги W и золы A – минеральных неорганических веществ.

Т а б л и ц а 2 . 2

Состав рабочего топлива

Органическая масса топлива $C_o + H_o + O_o + N_o + S_o = 100 \%$					Внешний балласт топлива $A + W$	
C	H	O	N	S	A	W
		Внутренний балласт топлива: O + N				

Горючая масса топлива:

$$C_r + H_r + O_r + N_r + S_r = 100 \%$$

Сухая масса топлива:

$$C_c + H_c + O_c + N_c + S_c + A_c = 100 \%$$

Состав рабочего топлива:

$$C_p + H_p + O_p + N_p + S_p + A_p + W_p = 100 \%$$

Чем больше в топливе горючих элементов (С, Н, S), тем выше его теплотворная способность и тем оно качественнее

Кислород, содержащийся в топливе, сам не горит, но вместе с кислородом воздуха способствует сгоранию горючих элементов топлива. Азот – элемент, химически инертный, при сжигании топлива он в свободном состоянии выделяется и уходит с дымовыми газами. Кислород и азот составляют внутренний балласт топлива. Зола (минеральные примеси) и влага составляют внешний балласт топлива. Чем больше внутренний и внешний балласты топлива, тем хуже его качество. К балласту газообразного топлива относятся CO_2 , водяные пары H_2O и азот N_2 . Внешний балласт топлива (зола и влага) не только не дают тепла, а наоборот, отбирают значительную часть для своего нагревания. Большое содержание внешнего балласта в топливе приводит к излишним затратам на его транспортировку, к сильному шлакообразованию при сжигании, к значительному износу аппаратуры и расходу энергии при перемещении топлива по аппаратам при его химической переработке. Содержание внешнего балласта колеблется в значительных пределах как в различных видах топлива, так и в одном и том же виде. Эти колебания зависят не только от природы топлива, но и условий добычи, условий залегания в недрах земли. Поэтому при сравнении различных видов топлива принято характеризовать их не по составу рабочего топлива, а по составу их органической или условной горючей массы. Если из состава рабочего топлива исключить влагу, то получим состав сухого вещества топлива – «сухую массу топлива».

Если из состава сухой массы топлива исключить золу, получим состав условной горючей массы топлива, которая обозначается индексом «г». Составляющие элементы органической массы топлива принято обозначать индексом «о». Органическая масса топлива отличается от условной горючей массы на величину негорючей части серы. Все виды топлива состоят из органических соединений, главной составной частью которых является углерод. Поэтому углерод – основной источник потенциального тепла топлива.

Водород топлива является вторым по значению горючим элементом. Однако способность водорода выделять тепло при горении топлива зависит от того, с каким элементом, входящим в молекулу органического вещества этого топлива, он химически связан. Если водород органической массы топлива связан непосредственно с атомом углерода, то при сгорании

топлива можно получить все тепло, соответствующее сгоранию свободного водорода. Если атом водорода связан с атомом углерода не непосредственно, а через атом кислорода, то при сгорании топлива будет выделяться меньше тепла, так как значительная часть потенциальной энергии водорода уже израсходована на соединение с кислородом, который является балластом топлива. Такой химически связанный или «негорючий водород» при горении топлива выделяет мало тепла. Твердые топлива содержат часть водорода, связанного с кислородом, являющегося внутренним балластом топлива. Количество связанного или негорючего водорода в топливе определяют по количеству кислорода, исходя из представления о том, что весь кислород топлива соединен с водородом в воду, в которой на 16 массовых частей кислорода приходится 2 части водорода. Следует, однако, подчеркнуть, что указанное представление о негорючем водороде является условным и упрощенным, так как в действительности кислород топлива связан не только с водородом, но и с другими элементами органической массы топлива.

В большинстве топлив содержание углерода значительно больше, чем содержание водорода. По соотношению содержания углерода к содержанию водорода можно судить о пригодности того или иного вида топлива для разных целей. Если отношение С/Н значительно, то соответствующее твердое топливо горит без пламени или с коротким пламенем. Уменьшение отношения С/Н, то есть увеличение содержания водорода в топливе, обуславливает выделение значительного количества смолистых летучих веществ, дающих коптящее пламя.

Азот входит в состав вещества топлива в виде сложных азотистых органических соединений, которые при горении разлагаются с выделением элементарного азота, переходящего в газообразные продукты горения. В газообразном топливе азот отсутствует в свободном состоянии. Сера в топливе входит как в состав его органической части, так и в состав минеральной части (сульфидная и сульфатная сера). В газообразном топливе сера присутствует в виде сероводорода и в необходимых количествах в виде сернистого газа SO_2 . Содержание серы в топливе колеблется от следов до 10 % и более.

Неорганическая сера находится в топливе в виде пирита или марказита и в виде сернокислого кальция $CaSO_4$. Органическая сера распределена по всему веществу топлива и не может быть удалена обогащением.

Важнейшими характеристиками топлива являются теплота сгорания и теплотворная способность. Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект реакции окисления кислородом входящих в состав этого вещества элементов до образования высших оксидов. Теплоту сгорания относят к стандартным условиям: 298 К, давлению 101 кПа, одному молю топлива и называют стандартной теплотой сгорания. Расчет теплоты сгорания, как и теплового эффекта любой реакции, производят по теплотам образования

топлива и продуктов его полного окисления. Например, теплоту сгорания метана



подсчитывают по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{C}_2}(\text{CH}_4) &= [\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_4) + 2\Delta H_{\text{обр}}(\text{O}_2)] = \\ &= (-393,62 - 2 \cdot 241,72) - (-74,78 + 2 \cdot 0) = -802,28 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

В энергетике термохимические свойства топлива характеризуют теплотворной способностью, которая равна количеству теплоты, выделяющемуся при сгорании 1 кг жидкого или твердого топлива и 1 м³ газообразного топлива до образования высших оксидов. Ценность топлива тем больше, чем выше его теплотворная способность. Теплотворная способность топлива $Q_{\text{т}}$ может быть рассчитана, если известны его теплота сгорания и молекулярная масса:

$$Q_{\text{т}} = \frac{-\Delta H_{\text{сгор}}}{M} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где $Q_{\text{т}}$ – теплотворная способность топлива, кДж/кг или кДж/м³; $\Delta H_{\text{сгор}}$ – теплота сгорания топлива, кДж/моль; M – молекулярная масса топлива.

Теплотворная способность метана будет равна:

$$Q_{\text{т}} = -\frac{802,28}{16} \cdot 1000 = 50140 \text{ кДж/кг},$$

где 16 – молекулярная масса CH_4 .

Различают высшую $Q_{\text{высш}}$ и низшую $Q_{\text{низш}}$ теплотворную способность.

При сгорании водорода топлива получается вода. При нормальных условиях она может накапливаться в жидком или в парообразном состоянии. Поскольку для превращения жидкой воды в пар необходимо затратить определенное количество тепла (скрытая теплота испарения), то при сгорании водорода с образованием воды будет выделяться больше тепла, чем при сгорании его с образованием водяного пара. Сгорание водорода в первом и во втором случаях происходит в соответствии со следующими уравнениями:

а) $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 286220 \text{ кДж}$ или 1 кг водорода при сгорании выделяет $286220/2 = 143000 \text{ кДж}$ тепла;

б) $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} + 241200 \text{ кДж}$ или 1 кг водорода при сгорании выделяет $241200/2 = 121000 \text{ кДж}$ тепла.

Теплотворная способность топлива, определенная с учетом образования воды, представляет собой высшую теплотворную способность. Теплотворная способность топлива, определенная с учетом сгорания водорода с образованием водяного пара, является низшей теплотворной способностью. Между высшей и низшей теплотой сгорания существует следующее соотношение:

$$Q_{\text{в}}^{\text{п}} = Q_{\text{н}}^{\text{п}} + 6(9H + W),$$

где H – процентное содержание водорода в топливе; W – процентное содержание влаги в рабочем топливе.

Таким образом, разница между высшей и низшей теплотворной способностью равна теплоте конденсации образовавшихся водяных паров и физических паров топлива:

$$Q_n = Q_v - i \cdot \rho V, \quad (2.2)$$

где i – теплота испарения 1 кг воды, равная 2400 кДж/кг; ρ – масса 1 м³ водяных паров (0,805); V – объем водяных паров, образовавшихся при сжигании 1 м³ газа.

Теплотворная способность, отнесенная к единице массы (1 кг), называется абсолютной теплотворной способностью топлива ($Q_{абс}$). Теплотворная способность, отнесенная к единице объема (1 м³), есть относительная теплотворная способность ($Q_{отн}$).

Практически тепловой эффект оценивается по низшей теплотворной способности рабочего топлива, содержащего золу и влагу (Q_n^p).

Сравнительную оценку разных видов топлива производят в единицах условного топлива, теплотворная способность которого принимается равной 29200 кДж/кг. Эта величина является эталоном для сравнения разных видов топлива, имеющих различную теплотворную способность.

Для приведения какого-либо топлива к условному необходимо значение его теплотворной способности разделить на величину теплотворной способности условного топлива. Величина, показывающая, во сколько раз теплотворная способность данного топлива больше или меньше теплотворной способности условного топлива, называется тепловым эквивалентом.

Например, величины некоторых тепловых эквивалентов топлива:

Дрова	– 0,43	Природный газ	– 1,21
Торф	– 0,38	Попутный газ	– 1,36
Бурый уголь	– 0,43	Сжиженный пропан	– 3,2
Каменный уголь	– 0,99	Сжиженный бутан	– 4,16
Сланец	– 0,43	Доменный газ	– 0,13
Нефть	– 1,43	Генераторный газ	– 0,17
Бензин	– 1,46	Водяной газ	– 0,34
Мазут	– 1,99	Коксовый газ	– 0,61
Спирт (C ₂ H ₅ OH)	– 0,91		

В теплотехнических расчетах как высшую, так и низшую теплотворную способность можно рассчитать, зная элементный состав топлива, по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_v = 339,13 C + 1256,04 H - 108,86(O - S), \text{ кДж/кг};$$

$$Q_n = 339,13 C + 1256,04 H - 108,86(O - S) - 25,12(W - 9H), \text{ кДж/кг},$$

где C, H, O, S, W – процентное содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе [5, 12].

2.2. Газообразное топливо

Естественные горючие газы встречаются в природе в свободном виде, в виде скоплений в горных породах земной коры, в растворенном виде в подземных водах, в нефти и в виде газовых потоков, перемещающихся в земной коре. Существующие теории происхождения газа и нефти можно разбить на две группы: теории минерального происхождения и теории органического происхождения.

Создателем теории минерального происхождения газа и нефти является Д.И. Менделеев. Согласно этой теории газ и нефть образовались в результате воздействия морской воды на углеродистое железо в условиях высокой температуры и давления, вследствие которого образовались газообразные углеводороды. Так как в земной коре не доказано присутствие карбидов металлов, то теория минерального происхождения не получила распространения.

Более признанными являются теории органического происхождения. Согласно одной из этих теорий (теория Энглера – Гефера), газ образовался вследствие скопления и последующего разложения животных организмов в условиях высоких температур и давлений без доступа воздуха. Но так как возможность скопления в одном месте громадного количества трупов животных маловероятна, то эта теория также не нашла сторонников. Согласно другой теории исходным веществом для нефти и газа явились растительные остатки, из которых в результате сложных превращений образовались сильно обуглероженные вещества – торф, бурый и каменный уголь. Эти твердые горючие вещества вследствие воздействия на них перегретого водяного пара или в результате сухой их перегонки образуют газ и нефть с различными свойствами. Однако и эта теория отвергается, так как в результате сухой перегонки получается углистая масса, которая в местах залегания газа и нефти не встречается.

Наибольшей популярностью пользуется теория смешанного происхождения газа и нефти, согласно которой в образовании газов и нефтей принимали участие животные и растительные остатки. Эти остатки под влиянием сложных химических и биохимических процессов превращались в гнилостный ил – сапропель, к которому могли примешиваться и остатки высокоорганизованных растений. Сапропель и гумусовые вещества, погруженные в солено-водные бассейны, подвергались дальнейшим изменениям, превращаясь в смолообразные вещества. Под влиянием высоких температур и давлений происходили дальнейшие глубокие химические и биохимические превращения этих веществ, приведшие к образованию сложных углеводородных смесей. В таких условиях химические и биохимические превращения, ускоряемые жизнедеятельностью бактерий, приводили к образованию газов: водорода, метана и др. Высокие давление и температура, каталитическое влияние среды способствовали протеканию реакций

между водородом и сильно изменившимися органическими остатками, то есть происходили процессы гидрогенизации. Гидрогенизация органических остатков приводила к обогащению их водородом, к образованию сложных смесей углеводородов, а кислород, сера и азот этих остатков связывались с водородом, образуя воду, сероводород H_2S и аммиак NH_3 , которые удалялись из сферы их образования. В разработку смешанной теории происхождения газа и нефти большой вклад внес академик И.М. Губкин [12].

Все естественные природные газы в зависимости от их состава делятся на четыре группы: а) углеводородные; б) углекислые; в) азотные; г) смешанные. К углеводородным относят газы, содержащие в своем составе не менее 50 % различных углеводородов. Естественные горючие углеводородные газы условно делятся на собственно природные, то есть газы, добываемые из чисто газовых месторождений, и попутные, то есть газы, сопутствующие нефти и добываемые попутно с нефтью из газонефтяных месторождений. В зависимости от содержания метана естественные углеводородные газы делятся на сухие, содержащие 95–99 % метана, и жирные, содержащие, кроме метана, этан, пропан, бутан.

Природные газы, добываемые из чисто газовых месторождений, являются сухими. Все попутные газы являются жирными, так как, кроме метана, содержат и его гомологи. Природные углеводородные газы скапливаются в горных породах, имеющих сообщающиеся между собой пустоты (пески, известняки). Породы, способные вмещать и отдавать газ, называются газовыми коллекторами. Они образуют в толщах горных пород огромные природные подземные резервуары, сверху и снизу ограниченные непроницаемыми породами. Газ в подземных резервуарах находится под большим давлением, поэтому при его вскрытии скважиной он способен протекать к поверхности с огромной скоростью. Некоторые скважины способны дать по 6 млн. m^3 газа в сутки. Природные горючие газы состоят в основном из метана и его гомологов. Кроме этих компонентов в природных газах содержатся углекислота и вода. Содержание углекислоты не превышает 6–7 %. Однако есть природные газы, которые содержат до 35 % CO_2 (Тамань, район Корабетовки).

Содержание азота в природных газах не превышает 10 %. Однако встречаются природные газы, в которых содержание N_2 доходит до 45 %.

Такие газы называются углеводородно-азотными. В табл. 2.3 приводится химический состав газов некоторых месторождений России.

Кислород в углеводородных газах содержится в незначительных количествах и не превышает 2 %. Содержание сероводорода в углеводородных газах редко превышает 5–6 %. Оксид углерода CO и H_2 в природных газах практически не содержатся; в некоторых попутных газах эти компоненты имеются, но в незначительных количествах. Характерной примесью природных или естественных газов являются гелий (до 2 %) и следы редких газов [13].

Таблица 2.3

Химический состав газов некоторых месторождений России

Месторождение	Плотность по воздуху	Состав в объемных процентах							N ₂ и редкие газы
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂	H ₂ S	
Дмитриевское Самарская обл.	0,647	82,7	1,4	0,6	0,3	-	0,9	0,1	14
Осиновское Оренбургская обл.	0,638	83,7	9	1,2	0,3	-	0,1	0,2	5,5
Степновское Сараговская обл.	0,597	95,1	2,3	0,7	0,4	0,8	0,2	-	0,5
Саушинское Волгоградская обл.	0,585	98,5	0,3	0,1	следы	следы	следы	-	1,1
Анастасьевское Краснодарский край	0,595	92,9	6	0,5	-	0,5	0,1	-	0,1
Березовское Тюменская обл.	0,590	95,1	1,1	0,3	0,1	3	-	0,4	-
Промысловское Астраханская обл.	0,588	95,5	0,2	0,1	0,1	-	2,6	-	1,5
Северо-Ставропольское Ставропольский край	0,599	98,8	0,4	0,2	0,1	-	0,1	-	0,4

2.2.1. Попутные нефтяные газы

Любой газ обладает способностью в той или иной степени растворяться в жидкости. Согласно закону Генри количество газа, способного растворяться, зависит как от природы жидкости и газа, так и от температуры и давления. Образовавшиеся одновременно с нефтью и растворенные в ней углеводородные газы образуют нефтегазовые пласты. Температура в залежи нефти изменяется мало, поэтому количество растворенных в нефти газов зависит от давления в пласте и свойств растворенных газов. Растворимость углеводородных газов в нефти повышается с увеличением молекулярной массы газа.

В подземном резервуаре, в котором нефть залегает вместе с газом, часть более тяжелых углеводородных газов будет находиться в растворенном виде, а более легкие газы (метан, этан) будут находиться над нефтью, образуя газовую шапку. При вскрытии пласта скважиной в начале начнет фонтанировать газ из газовой шапки, а затем, вследствие падения давления, будет выделяться газ из нефти.

При этом сначала появятся газы, обладающие наименьшей растворимостью, а потом при дальнейшем понижении давления выделяются газы, обладающие наибольшей растворимостью. Наличие в нефти растворенного газа является положительным фактором, так как газ несколько увеличивает объем нефти, понижает ее плотность и вязкость, способствует более быстрому притоку ее к забою скважины.

2.2.2. Состав попутных газов

Состав попутных газов зависит от природы нефти, а также от принятой схемы отделения газа от нефти при выходе их из скважины. При четырехступенчатой системе сепарации газ освобождается от тяжелых газообразных гомологов метана и получается попутный газ, близкий по составу к природному. При менее совершенной системе сепарации получают жирные попутные газы, богатые пропаном и бутаном. Попутные газы, полученные из газовых шапок, содержат меньше тяжелых углеводородных газов, чем газы, выделенные из нефти.

Тип нефти и природа растворенных в ней газов влияют на состав получаемых попутных газов. В табл. 2.4 приведены составы попутных газов некоторых нефтяных месторождений России. Плотность попутных газов с повышением содержания CН_4 уменьшается, а с повышением содержание его гомологов увеличивается.

Таблица 2.4

Состав попутных газов некоторых нефтяных месторождений России

Месторождение	Плотность по воздуху	Состав в объемных процентах								Редкие газы
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂		
Арчединское	0,847	65,2	12,5	11,7	3,9	1,5	0,2	-	-	5
Бугурусланское	0,854	70,9	7,6	10	8,3	-	0,3	1,9	-	1
Восточно-Северское Краснодарский край	0,742	80,5	5	8,5	2,2	2,9	0,8	-	-	0,1
Жигулевское	1,122	51,3	19	14,5	7,9	4,9	0,5	-	-	10
Жирновское	0,752	84,4	3,2	6,5	1,9	1,4	4,0	следы	следы	1,5
Карбулак (Чечня)	0,866	72,5	7,2	8,7	6,7	3,4	0,9	-	-	0,6

Теплотворная способность попутных газов значительно выше теплотворной способности природных газов и колеблется в пределах от 38900 до 58500 кДж на 1 м³ углеводородной части газа. Состав попутного газа изменяется не только по годам (для одного и того же месторождения), но и в различные периоды года. Решающее влияние на состав выходящего газа оказывает газ, образующий газовую шапку. В начале добычи этот газ своим давлением лишь способствует фонтанированию нефти с растворенными в ней газами, а по мере истощения залежи он фонтанирует вместе с нефтью.

Состав углеводородной части попутного газа колеблется в широких пределах; пределы колебания состава природного газа значительно меньше. Состав неуглеродной части природного газа колеблется также меньше, чем состав попутного газа. Плотность попутного газа значительно выше плотности природного газа [7, 12, 13].

2.2.3. Газы, образующиеся при переработке нефти

При перегонке нефти получается газ прямой гонки, представляющий собой тяжелую часть попутного газа, оставшуюся растворенной в нефти. Состав и количество газа, выделившегося при первичной гонке, равно, как и других фракций, зависит от состава нефти и газа, условий добычи, хранения и транспортировки. Ниже приводится состав газа первичной гонки грозненской нефти: плотность по воздуху – 1,94–2,15; CH₄ – 0,3–1 %; C₂H₆ – 0–1,5 %; C₃H₈ – 1,5–14 %; C₄H₁₀ – 20–28 %; C₅H₁₂ – 30–45 %; CO₂ – 20–34 %.

Как видно, газ первичной гонки в основном состоит из тяжелых газообразных углеводородов. Так как в составе газов прямой перегонки содержится значительное количество пропана и бутана, то они могут служить сырьем для получения сжиженных газов, а освобожденная от пропана, бутана и бензина часть используется как высококачественное газообразное топливо.

Газ термического крекинга нефти богат метаном, этаном и этиленом, а газ каталитического крекинга – изобутиленом и пропиленом. В табл. 2.5 приводится состав углеводородных газов, получаемых при различных видах крекинга нефти.

Как видно из табл. 2.5, газ каталитического крекинга значительно отличается от газа термического крекинга высоким содержанием углеводородов C₃ и C₄, большей плотностью и большим содержанием изобутана. Газы, образующиеся при высокотемпературном коксовании тяжелых нефтяных остатков (мазута), используются для газоснабжения городов.

Таблица 2.5

Химический состав газов крекинга нефти

Вид крекинга	Перерабатываемое сырье	Состав газа в весовых процентах (от C ₁ до C ₄)									
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	nC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	H ₂
Термический	Мазут	18	2,7	16	9	22	15	6,3	11	-	-
	Соляровое масло	14	3	20	11	22	15	15	15	-	-
	Лигроин	12	3	13	15	24	18	6	9	-	-
Двухступенчатый каталитический	Керосино-соляровая фракция нефти	9	3	3	14	14	13	37	7	-	-

Газы коксования содержат: H_2 – 46,3 %; CH_4 – нет; C_2H_6 – 16,6 %; C_3H_8 – 16,2 %; C_4H_{10} – 6,1 %; C_2H_4 – 1,4 %; C_3H_6 – 5,3 %; C_4H_8 – 4,3 %; высшие углеводы – 3,8 %.

При пиролизе жидких нефтепродуктов (650–750 °С) под атмосферным давлением (распад исходного сырья и синтез ароматических углеводородов) образуется 50 % газа (массовых) от исходного сырья. При пиролизе керосина при 750 °С образуется газ состава (в мас. %): H_2 – 0,5; CH_4 – 15,9; C_2H_2 – 0,4; C_2H_4 – 21,2; C_2H_6 – 5,1; C_3H_6 – 11,3; C_3H_8 – 1,6; C_4H_8 – 2,9; C_4H_{10} – 0,5; Всего непредельных углеводородов – 35,4 %. После извлечения олефинов газ пиролиза используется как газообразное топливо [7].

2.3. Газы термического разложения твердого топлива

Твердые горючие ископаемые используются не только как энергетическое топливо, но и подвергаются термохимической переработке с целью получения горючих газов и других ценных продуктов. Перевод твердого топлива в горючие газы объясняется тем, что иногда использование твердого топлива неэффективно или невозможно. Перед термической переработкой топливо подвергают грохочению, то есть разделению твердого топлива на сорта и классы по крупности зерен, дроблению – измельчению топлива до необходимой степени измельчения и обогащению – удалению содержащихся в топливе минеральных веществ и воды.

При нагревании твердого топлива без доступа воздуха, то есть при сухой перегонке, органическая масса его разлагается с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов. В зависимости от температуры, при которой происходит сухая перегонка, различают:

а) термическое разложение твердого топлива при температуре 500–600 °С, так называемое низкотемпературное коксование, или полукоксование;

б) термическое разложение твердого топлива при температуре 950–1100 °С – высокотемпературное коксование или полукоксование.

В обоих случаях продуктами разложения являются газ, вода, смола, твердый остаток. Газ полукоксования называется первичным. В табл. 2.6 приводится состав газов полукоксования и коксования смеси жирного (22 %) и газового (78 %) углей [10].

С повышением температуры глубина разложения органического вещества угля увеличивается, выход твердого остатка и смолы уменьшается, а выход газа увеличивается. В коксовом газе содержание водорода увеличивается, а содержание метана уменьшается. На выход и свойства продуктов разложения большое влияние оказывает природа перерабатываемого сырья. С увеличением химического возраста твердого топлива выход газа меньше, а твердого остатка – больше. Твердое топливо сапро-

пелевого происхождения (богхеды, сланцы) при термическом разложении дает больший выход газа и смолы и меньший выход твердого остатка. С увеличением химического возраста твердого топлива содержание в газе CO_2 и CO уменьшается, а содержание углеводородных компонентов и водорода – увеличивается. Молодые виды топлив, содержащие значительное количество кислорода (торф, бурый уголь), и сапропелевые, содержащие значительное количество водорода (богхеды, сланцы), разлагаются легче старых видов топлива. Для подсчета выхода коксового газа используется эмпирическая формула:

$$G = k \cdot V_c, \quad (2.3)$$

где G – массовый выход газа; k – коэффициент, колеблющийся в пределах 3,0–3,3 и равный в среднем 3,1; V_c – выход летучих веществ на сухое вещество угля.

Т а б л и ц а 2 . 6

Химический состав газов полукоксования и коксования угля

Состав газов	Объемные, %	Полукоксование при 580 °С	Коксование при 950 °С
Водород H_2	–"–	26,7	60,4
Метан CH_4	–"–	53,9	24,1
Непредельные углеводороды	–"–	3,2	2,3
Диоксид углерода CO_2	–"–	4,5	2,5
Оксид углерода CO	–"–	5,9	5,5
Кислород O_2	–"–	0	0,5
Азот N_2			
Теплотворная способность газа:	кДж/н·м ³		
Q_v	–"–	31643	19980
Q_n	–"–	28675	17807

2.3.1. Газы, образующиеся при газификации топлива

Если нагревать топливо до высоких температур в присутствии кислорода (воздуха), то оно полностью может быть превращено в газообразные продукты. Этот процесс можно осуществлять не до полного превращения горючих элементов топлива в дымовые, негорючие газы. Процесс максимально полного превращения горючей массы топлива в горючие газы, осуществляемый при высоких температурах в присутствии кислорода (воздуха), называется газификацией [10]. Конечными продуктами газификации твердого или жидкого топлива являются горючий газ, а также зола и шлаки.

Химический состав горючих газов зависит от природы перерабатываемого топлива и условий, при которых осуществляется газификация. При газификации топлива происходит неполное его горение с образованием горючего газа, состоящего в основном из СО, продукта неполного горения основного элемента топлива – углерода. Газификация топлива осуществляется в газогенераторах, представляющих собой шахту, футерованную изнутри огнеупорным кирпичом, в которую сверху загружается топливо, а снизу подается дутье. Загруженное в газогенератор топливо находится на колосниковой решетке, под которую подается дутье (воздух, пар и др.). Вследствие этого происходит горение топлива, и оно накаляется до высоких температур. Пройдя шлаковую подушку, дутье поступает в слой раскаленного топлива, где кислород дутья вступает в реакцию с углеродом, образуя СО и СО₂. При этом СО₂ образуется больше, чем СО.

Водород топлива при взаимодействии с кислородом образует воду. В парообразном состоянии вместе с другими газообразными продуктами вода поднимается вверх через слой топлива. Парогазовая смесь поднимается выше через слой раскаленного топлива, соприкасаясь с которым, СО₂ и Н₂О восстанавливаются в СО и Н₂, то есть в основные горючие компоненты генераторных газов. При дальнейшем движении парогазовой смеси вверх соприкасающееся с ней топливо подвергается термическому разложению в условиях отсутствия кислорода, то есть топливо подвергается сухой перегонке с образованием газа, паров смолы и воды. Топливо, опускаясь вниз, постепенно превращается в полукокс, затем в кокс, который в нижней части подвергается газификации.

Смесь генераторного газа и продуктов разложения, проходя через верхние слои топлива, загруженного в газогенератор, и будучи достаточно нагрета, производит сушку топлива. Таким образом, в газогенераторе можно различить следующие четыре зоны: зону сушки, зону сухой перегонки, зону газификации или восстановления и зону золы и шлака (зона горения). Газогенераторные газы в зависимости от характера дутья можно разделить на:

- а) воздушные – воздушное дутье;
- б) водяные – пароводяное дутье;
- в) смешанные – воздушное и паровое дутье;
- г) парокислородные – паровое и кислородное дутье.

2.3.2. Воздушный газ

При применении воздушного дутья в зоне газификации газогенератора происходят следующие основные реакции:

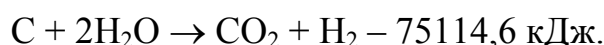
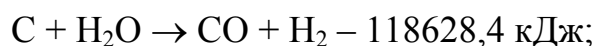




Реакции (2.4) и (2.5) протекают в зоне горения до конца. Реакции (2.6) и (2.7) протекают в зоне газификации (восстановления) и обратимы. Воздух, который подается в газогенератор, содержит азот, который вследствие своей инертности полностью переходит в воздушный газ. Теоретический состав воздушного газа: 34,7 % CO и 65,3 % N₂. Теплотворная способность его равна 44389 кДж/м³.

2.3.3. Водяной газ

При подаче парового дутья в газогенератор водяной пар взаимодействует с углеродом раскаленного топлива:



Как видно из реакций, водяной газ в основном состоит из CO и H₂. В водяном газе содержатся в больших или меньших количествах и другие негорючие и горючие компоненты: CO₂, CH₄ и др. Теплотворная способность водяного газа 5434 кДж/м³.

2.3.4. Смешанные генераторные газы

Смешанный или просто генераторный газ получается при применении в качестве дутья воздуха и пара. В табл. 2.7 приводится состав и теплотворная способность генераторного газа.

Т а б л и ц а 2 . 7

Химический состав генераторного газа

Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо				
	антрацит	газовый уголь	бурый уголь	торф кусковой	эстонский сланец
H ₂	13,5	13,5	13	15	8,2
CH ₄	0,5	2,3	2	3	2,5
C _m H _n	0	0,3	0,2	0,4	1,7
CO	27,5	26,5	30	28	5,6
CO ₂	5,5	5	5	8	17,8
H ₂ S	0,2	0,3	0,2	0,1	1,1
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1
N ₂	52,6	51,9	50,4	45,3	63,1
Теплотворная способность Q _в , кДж/м ³	5434	6186	6479	6939	—
Q _н	5141	5810	6103	6521	—

Из данных табл. 2.7 видно, что теплотворная способность генераторных газов растет с увеличением выхода летучих веществ в топливе. Объясняется это тем, что при газификации топлива, дающего более высокий выход летучих веществ, уменьшается расход воздуха, что вызывает уменьшение балласта (азота) в газе, увеличивается содержание водорода и углеводородных компонентов за счет разложения смоляных веществ топлива.

В табл. 2.8 приводится состав и теплотворная способность водяного газа.

Т а б л и ц а 2 . 8

Химический состав водяного газа

Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо			
	кокс	антрацит	каменный уголь марки Д	бурый уголь
H ₂	50	48	49,1	50
CH ₄	0,5	0,5	4,7	6,9
C _m H _n	–	–	0,9	0,6
1	2	3	4	5
CO ₂	6,5	6	7,8	14,5
H ₂ S	0,3	0,4	0,3	0,2
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2
N ₂	5,5	6,4	4,8	3,8
Теплотворная способность Q _в , кДж/м ³	11411	11286	13000	12210
Q _н	10490	10366	11746	11035

2.3.5. Парокислородный газ

В некоторых случаях промышленные газогенераторы работают на парокислородном дутье, чем достигается значительное повышение КПД газификации (75–85 %). В табл. 2.9 приводится состав и теплотворная способность парокислородного газа.

Внедрение в промышленность дешевого технического кислорода позволит применять его для газификации различных видов топлива в парокислородный газ, который может быть использован как энергетическое топливо. При газификации топлива под давлением получается горючий газ, который можно использовать в быту [10].

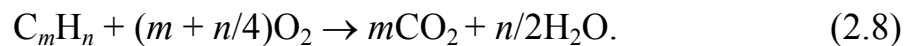
Таблица 2.9

Химический состав парокислородного газа

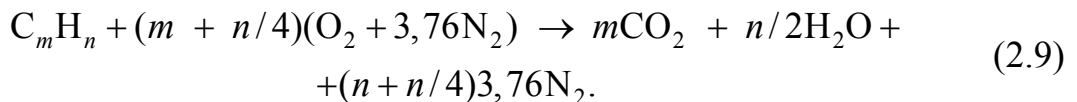
Состав сухого газа	Перерабатываемое топливо			
	кокс	подмосковный уголь	сулюктинский уголь	торф
H ₂	37,5	37,51	33,61	27,8
CH ₄	0,5	2,6	2,88	4,3
C _m H _n	0	0,46	0,2	0,6
CO	35,2	26,3	40,46	28,5
CO ₂	17,4	25,61	16,79	16,9
H ₂ S	0	2,62	0,09	–
O ₂	0	0,44	0,23	0,2
N ₂	9,4	4,26	4,33	22,2
Теплотворная способность Q _в , кДж/м ³	–	–	–	–
Q _н	8694	9221	9928	8485

2.4. Горение газообразного топлива

Горение углеводородных газов типа C_mH_n в кислороде может быть выражено в общем виде уравнением



Сжигание газов происходит не в чистом кислороде, а в кислороде воздуха, где на 21 объем O₂ приходится 79 объемов азота или на 23,2 массовых частей кислорода приходится 76,8 массовых частей азота. Следовательно, на 1 м³ кислорода воздуха приходится 79/21 = 3,76 м³ N₂, или 1 м³ O₂ содержится в 100/21 = 4,76 м³ воздуха. В связи с этим уравнение (3.8) можно написать так:



В табл. 2.10 и 2.11 приводятся уравнения реакций горения важнейших компонентов газообразного топлива в кислороде и в воздухе.

На основании уравнений, приведенных в табл. 2.10 и 2.11, можно определить расход кислорода и воздуха на сжигание 1 м³ газа. Следует иметь в виду, что приведенные в табл. 2.10 и 2.11 уравнения реакций написаны при стехиометрическом соотношении горючего газа и кислорода (воздуха), то есть теоретически необходимом количестве последнего. Так как при сжигании газа практически невозможно обеспечить идеальное перемешивание газа с кислородом или воздухом, то в действительности

расход воздуха или кислорода получается несколько больше теоретического, то есть

$$V = \alpha V_m, \quad (2.10)$$

где α – коэффициент избытка воздуха, равный 1,05–1,2 для газов, что обеспечивает полное сгорание газа в современных системах газогорелочных устройств.

Т а б л и ц а 2 . 1 0

Уравнения реакций горения газов в кислороде

Наименование газов	Уравнения реакций горения в кислороде
Метан CH_4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Ацетилен C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Этилен C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Этан C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Пропилен C_3H_6	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Пропан C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Бутилен C_4H_8	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Бутан C_4H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Пентан C_5H_{12}	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
Водород H_2	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Оксид углерода CO	$\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Сероводород H_2S	$\text{H}_2\text{S} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 2 . 1 1

Уравнения горения газов в воздухе

Наименование газа	Уравнения реакций горения в воздухе
Метан CH_4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7,52\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7,52\text{N}_2$
Ацетилен C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2 + 9,4\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 9,4\text{N}_2$
Этилен C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 + 11,28\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 11,28\text{N}_2$
Этан C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 + 13,16\text{N}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 13,16\text{N}_2$
Пропилен C_3H_6	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 + 16,92\text{N}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 16,92\text{N}_2$
Пропан C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 18,8\text{N}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 18,8\text{N}_2$
Бутилен C_4H_8	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 + 22,56\text{N}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 22,56\text{N}_2$
Бутан C_4H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 + 24,4\text{N}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 24,4\text{N}_2$
Пентан C_5H_{12}	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 + 30,08\text{N}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 30,08\text{N}_2$
Водород H_2	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 + 1,88\text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1,88\text{N}_2$
Оксид углерода CO	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 + 1,88\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 1,88\text{N}_2$
Сероводород H_2S	$\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 + 5,64\text{N}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5,64\text{N}_2$

В табл. 2.12 приводится потребность в кислороде и в воздухе при горении газа.

Зная состав технического газа и пользуясь табл. 2.11, можно подсчитать теоретический расход сухого воздуха, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$, используя уравнение:

$$V_m = 1/21(0,5\text{H}_2 + 0,5\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 + 3,5\text{C}_2\text{H}_6 + 4,5\text{C}_3\text{H}_6 + 5\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{C}_4\text{H}_8 + 6,5\text{C}_4\text{H}_{10} + 8\text{C}_5\text{H}_{12} + 1,5\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2), \quad (2.11)$$

где H_2 , CO , CH_4 – содержание горючих компонентов технического газа, %.

Т а б л и ц а 2 . 1 2

Потребность в кислороде и воздухе при горении газа

Наименование газов	Необходимо на 1 м ³ газа	
	кислорода, м ³	воздуха, м ³
Метан CH_4	2	9,52
Ацетилен C_2H_2	2,5	11,9
Этилен C_2H_4	3	14,28
Этан C_2H_6	3,5	16,66
Пропилен C_3H_6	4,5	21,42
Пропан C_3H_8	5	23,8
Бутилен C_4H_8	6	28,56
Бутан C_4H_{10}	6,5	30,9
Пентан C_5H_{12}	8	38,08
Водород H_2	0,5	2,38
Оксид углерода CO	0,5	3,38
Сероводород H_2S	1,5	7,14

Если в формуле (2.11) вместо 1/21 подставить коэффициент 1/100, то тем самым можно определить теоретический расход кислорода. Пользуясь уравнениями реакций горения, можно найти и количество образующихся газообразных продуктов горения. Объем сухих продуктов горения (V_{RO}) подсчитывается по балансу углерода, исходя из количеств углеродосодержащих компонентов в горючем газе и в продуктах сгорания, то есть:

$$V_{\text{RO}} = (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{C}_5\text{H}_{12}) / ((\text{CO})(\text{CO}_2)(\text{CH}_4)), \quad (2.12)$$

где CO , CO_2 , CH_4 – содержание компонентов в газовой смеси в объемных процентах; (CO) , (CO_2) , (CH_4) – содержание оксида углерода, диоксида углерода и метана в сухих продуктах горения в объемных процентах.

Объем водяных паров, $\text{нм}^3/\text{м}^3$, определяется по составу горючего газа:

$$V_{\text{HO}} = 0,01(\text{H}_2 + 2\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_6 + 4\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_8 + 5\text{C}_4\text{H}_{10} + 6\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{S} + 0,124(d_{\text{Г}} + V_{\text{В}}d_{\text{В}})), \quad (2.13)$$

где $d_{\text{Г}}$ и $d_{\text{В}}$ – влажность газа и воздуха на 1 м³ сухого газа и воздуха, $\text{г}/\text{м}^3$; $V_{\text{В}}$ – объем затраченного на сжигание газа воздуха.

С увеличением избытка воздуха содержание CO_2 в дымовых газах уменьшается. В табл. 2.13 представлены количества продуктов горения, образующихся при сгорании 1 м^3 газов.

Т а б л и ц а 2 . 1 3

Количество продуктов горения газов

Наименование газов	Количество продуктов горения, $\text{м}^3/\text{м}^3$				Максимальное содержание CO_2 , %
	CO_2	H_2O (пары)	азот N_2	всего	
Метан CH_4	1	2	7,32	10,52	11,8
Ацетилен C_2H_2	2	1	9,4	12,4	17,5
Этилен C_2H_4	2	2	11,28	15,28	15
Этан C_2H_6	2	3	13,18	18,16	13,2
Пропилен C_3H_6	3	3	16,92	22,92	15
Пропан C_3H_8	3	4	18,8	15,8	13,8
Бутилен C_4H_8	4	4	22,56	30,56	15
Бутан C_4H_{10}	4	5	24,4	33,4	14
Пентан C_5H_{12}	3	6	30,08	41,08	15
Водород H_2	-	1	1,88	2,88	-
Оксид углерода CO	1	-	1,88	2,88	34,7
Сероводород H_2S	1	1	5,64	7,64	-

Наинизшая температура смеси газа и воздуха, при которой выделение тепла за счет реакций горения топлива несколько превышает теплоотдачу, называется температурой воспламенения. Температура воспламенения газа в кислороде на $50\text{-}100^\circ\text{C}$ ниже температуры воспламенения его в воздухе. Увеличение содержания в горючих газах балластных примесей (особенно CO_2) повышает температуру их воспламенения. Ненагретые газоздушные смеси могут воспламеняться при определенном содержании газа в воздухе или кислороде.

При уменьшении содержания в смеси горючей части может наступить такой момент, когда смесь теряет способность воспламеняться без подвода тепла извне. Наоборот, при увеличении содержания горючего компонента в смеси также может наступить такой момент, когда смесь потеряет способность воспламеняться и гореть.

Поэтому различают низший предел воспламеняемости, при котором смесь еще остается горючей, и высший предел воспламеняемости, соответствующий максимальному содержанию горючего компонента. При равных условиях определения величина пределов воспламеняемости (взрываемости) газоздушных смесей зависит в основном от свойств

горючих компонентов. Пределы воспламеняемости горючих газовых смесей, не содержащих балластных примесей, определяется уравнением:

$$L = \frac{100}{y_1/l_1 + y_2/l_2 + \dots + y_n/l_n} = \frac{100}{\sum y_i/l_i}, \quad (2.14)$$

где L – верхний или нижний предел воспламеняемости горючей смеси; l_1, l_2, l_3 – верхние и нижние пределы воспламеняемости компонентов, входящих в газовую смесь; y_1, y_2, y_3 – мольные концентрации компонентов, входящих в газовую смесь.

В том случае, если в газовой смеси содержатся негорючие компоненты (балластные примеси), то пределы воспламеняемости (взрываемости) могут быть определены по следующему уравнению:

$$L' = L \cdot \frac{(1 + a/(1-a)) \cdot 100}{100 + L \cdot (a/(1-a))}, \quad (2.15)$$

где L' – верхний или нижний предел воспламеняемости газовой смеси, содержащей балластные примеси; a – содержание балластных примесей в долях единицы [12].

С повышением содержания балластных примесей верхний и нижний пределы воспламеняемости (взрываемости) растут, растет и разность между ними. Увеличение температуры газовой смеси приводит к расширению пределов воспламеняемости, также как и обогащение воздуха кислородом. В табл. 2.14 приводятся температуры воспламенения горючих газов.

Т а б л и ц а 2 . 1 4

Температура воспламенения горючих газов

Наименование газов	Температура воспламенения с воздухом, °С	Температура воспламенения с кислородом, °С
Метан CH_4	640	640
Этилен C_2H_4	540	500
Этан C_2H_6	530	485
Пропилен C_3H_6	455	420
Пропан C_3H_8	540	490
н-Бутилен C_4H_8	440	400
Изобутан	540	-
н-Бутан C_4H_{10}	490	460
Оксид углерода CO	610	590
Сероводород H_2S	290	220
Коксовый газ	640	-
Природный газ	610	-

В табл. 2.15 приведены пределы воспламеняемости горючих газов и паров при стандартных условиях.

Т а б л и ц а 2 . 1 5

Пределы воспламеняемости горючих газов

Наименование газов	Количество процентов объемных газа в смеси с воздухом		Разница между пределами
	нижний предел	верхний предел	
Метан CH_4	5,3	15	9,7
Ацетилен C_2H_2	2,5	81	78,5
Этилен C_2H_4	2,8	28,6	25,8
Этан C_2H_6	3	12,5	9,5
Пропилен C_3H_6	2,4	10,3	7,9
Пропан C_3H_8	2,2	9,5	7,3
Изо-бутан	1,8	8,4	6,6
н-Бутан C_4H_{10}	1,9	8,5	6,6
и-Пентан C_5H_{12}	1,3	8	6,7
н-Пентан C_5H_{12}	1,4	7,8	6,4
Водород H_2	4,1	74,6	70,2
Оксид углерода CO	12,5	74,2	61,7
Сероводород H_2S	4,3	45,5	41,2
Коксовый газ	5,6	31	25,4
Водяной газ	6,2	72	65,8
Генераторный газ	20,4	73,7	53
Природный газ	4,5	17	12,5

Различают теоретическую и калориметрическую температуру горения топлива. Калориметрическая температура горения называется жаропроизводительной способностью топлива, или жаропроизводительностью, под которой понимают максимальную температуру, развиваемую при полном сгорании топлива с теоретически необходимым (количеством) объемом сухого воздуха без учета каких-либо потерь тепла при начальной температуре топлива и воздуха $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Теоретическая температура горения – это температура, развиваемая при полном сгорании топлива с теоретически необходимым объемом сухого воздуха с учетом потерь тепла на диссоциацию продуктов горения при начальной температуре воздуха и топлива $0\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, при определении теоретической температуры горения учитываются эндотермические процессы разложения (диссоциации) CO_2 и $\text{H}_2\text{O}(\text{п})$ с образованием продуктов CO , H_2 и O_2 . Жаропроизводительность топлива определяется по уравнению

$$t_{\text{макс}} = Q_{\text{H}}^{\text{p}} / VC_{\text{P}}, \quad (2.16)$$

где Q_H^p – низшая теплотворная способность твердого и жидкого топлива в кДж/кг и газообразного топлива в кДж/м³; C_p – средняя объемная теплоемкость продуктов горения при постоянном давлении (подсчитанная согласно правилу смешения) в кДж/м³·град в температурном интервале от 0 до t_{\max} ; V – объем продуктов полного сгорания топлива с теоретически необходимым объемом воздуха в м³/кг для твердого и жидкого топлива и в м³/м³ для газообразного топлива.

Так как объем продуктов сгорания топлива состоит из объема компонентов, входящих в эти продукты, то уравнение (3.16) можно записать:

$$t_{\max} = \frac{Q_H^p}{V_{\text{CO}_2} C_{p\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} C_{p\text{SO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} C_{p\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} C_{p\text{N}_2}}, \quad (2.17)$$

где V_{CO_2} , V_{SO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} – объем соответственно CO_2 , SO_2 , H_2O , N_2 в м³/кг для твердого и жидкого топлива и в м³/м³ для газообразного топлива; $C_{p\text{CO}_2}$, $C_{p\text{SO}_2}$, $C_{p\text{H}_2\text{O}}$, $C_{p\text{N}_2}$ – средние объемные теплоемкости при постоянном давлении перечисленных газов, кДж/м³·град [12].

В табл. 2.16 приводится максимальное содержание в продуктах горения CO_2 и жаропроизводительность различных горючих газов.

Т а б л и ц а 2 . 1 6

Жаропроизводительность горючих газов

Наименование газов	Максимальное содержание CO_2 при сжигании газа в воздухе, %	Жаропроизводительность газа, °С
Метан CH_4	11,8	2040
Ацетилен C_2H_2	17,5	2620
Этилен C_2H_4	15	2280
Этан C_2H_6	13,2	2100
Пропилен C_3H_6	15	2225
Пропан C_3H_8	13,8	2110
Бутилен C_4H_8	15	2200
Бутан C_4H_{10}	14	2120
Пентан C_5H_{12}	14,2	2120
Водород H_2	–	2235
Оксид углерода CO	34,7	2370
Коксовый газ	10,5	2120
Генераторный газ	20	1750
Доменный газ	25	1500
Природный газ	11,8	2040
Попутный газ	13	2030

Действительная температура горения топлива зависит от таких факторов, как коэффициент избытка воздуха α , теплотери в окружающую среду и др. Для приближенного определения действительной температуры горения необходимо теоретическую температуру горения умножить на пирометрический коэффициент, учитывающий влияние указанных факторов на температуру горения:

$$t_{\text{гор}} = \varphi t_{\text{теор}} \quad (2.18)$$

Пирометрический коэффициент φ зависит от конструктивных особенностей камер горения топлива и тепловоспринимающих устройств [12].

В табл. 2.17 приведены пирометрические коэффициенты (средние значения).

Т а б л и ц а 2 . 1 7

Пирометрические коэффициенты топок

Наименование печей и топок	Пирометрический коэффициент φ
Камерная печь с плотно закрывающейся заслонкой	0,75–0,8
Туннельная печь закрытой конструкции	0,75–0,82
Теплоизолированные топки неэкранированных котлов	0,70–0,75
Топки экранированных котлов	0,65–0,70
Воздухонагреватель	0,77–0,9

2.5. Кинетика и механизм горения компонентов газообразного топлива

Горение – это сложный химический окислительно-восстановительный процесс, для которого характерны три признака: химическое превращение, выделение тепла и излучение света. Горение газообразного топлива протекает в атмосфере воздуха, поэтому окислителем является кислород. Газообразное топливо является химически однородной системой, в которой компоненты топлива – метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} и выше – равномерно перемешаны с воздухом. Горение газообразного топлива – гомогенное горение [5, 12].

Процесс горения газообразного топлива складывается из следующих стадий:



2.5.1. Теплота сгорания

Нагрев смеси газов с воздухом приводит к тому, что при определенной температуре T_0 начинается процесс окисления. Окисление горючих газов сопровождается выделением тепла, которое при невысокой температуре и, следовательно, малой скорости реакции рассеивается в окружающую среду, поэтому самовозгорания газовой смеси не происходит. Только при более высокой температуре смеси и значительной скорости окисления не все выделяющееся тепло успевает отводиться в окружающую среду, и начинается самовозгорание горючей смеси. В результате самонагревания смесь без внешнего источника тепла нагревается до температуры горения T_r , появляется пламя и возникает устойчивый процесс горения, который может продолжаться до полного сгорания газовой смеси.

Теплота, выделяющаяся при горении, расходуется на нагревание продуктов сгорания, некоторая часть тепла передается горючему веществу на подготовку его к горению, а часть тепла рассеивается в окружающее пространство. Существует в основном две теории окисления горючих веществ: перекисная и цепная [14].

Молекулярный кислород при обычной температуре (10–50 °С) почти не реакционноспособен. Однако существуют вещества, которые вступают в реакцию с O_2 при этих условиях. В 1897 г. академики А.Н. Бах и К. Энглер предложили перекисную теорию окисления, а академик Н.Н. Семенов в 50-х годах XX века предложил цепную теорию окисления.

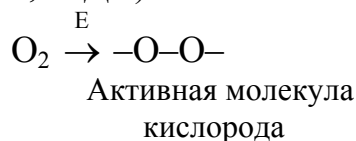
Согласно перекисной теории первыми продуктами окисления являются пероксиды и гидропероксиды. Органические пероксиды рассматриваются как производные пероксида водорода $H-O-O-H$, в котором один или оба

атома водорода замещены радикалом, и называются гидропероксидами R–O–O–H и пероксидами R–O–O–R₁.

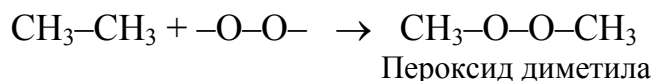
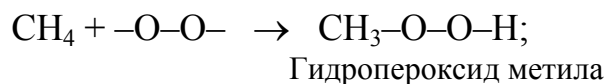
Простейшие гидропероксиды и пероксиды:

- гидропероксид метила: CH₄O₂, (CH₃ – O – O – H);
- гидропероксид этила: C₂H₆O₂, (C₂H₅ – O – O – H);
- диметилпероксид: C₂H₆O₂, (CH₃ – O – O – CH₃);
- диэтилпероксид: C₄H₁₀O₂, (C₂H₅ – O – O – C₂H₅).

Согласно перекисной теории горения, активация кислорода происходит в результате разрыва одной связи между атомами в молекуле O₂, на что требуется меньше энергии (343,6 кДж/моль), чем на полную диссоциацию молекулы O₂ (488,3 кДж):



Активная молекула O₂ легко вступает в соединение с горючими веществами, не распадаясь на атомы:



Энергия разрыва связи –O–O– в пероксидах и гидропероксидах значительно ниже (125–167 кДж/моль), чем в молекуле O₂, поэтому они малоустойчивы и очень реакционноспособны. При нагревании они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Эти радикалы являются активными центрами реакций окисления [14].

Однако перекисная теория окисления не может объяснить характерные особенности процесса окисления, например, существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции, резкое действие следов примесей на скорость процесса. Это было объяснено цепной теорией горения Н.Н. Семенова [15].

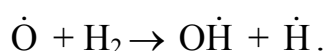
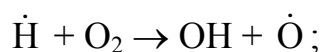
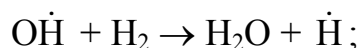
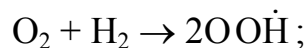
Цепная реакция включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи. Зарождением цепи, или иницированием, называется стадия цепной реакции, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

Реакциями продолжения цепи называются стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

Обрыв цепи – это такая стадия цепного процесса, которая приводит к исчезновению свободной валентности.

Цепные реакции бывают разветвляющиеся и неразветвляющиеся. Неразветвляющейся цепной реакцией является реакция Cl₂ с H₂. В ней

каждый активный центр вызывает появление только одного нового активного центра. Реакции горения углеводородов – это разветвляющиеся цепные реакции. Такой цепной реакцией является и реакция H_2 и O_2 , протекающая при низких давлениях и температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$. Несколько элементарных стадий приводится ниже:



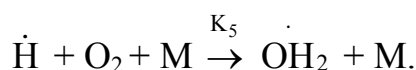
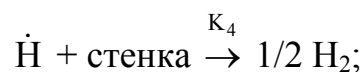
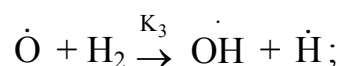
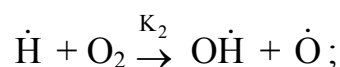
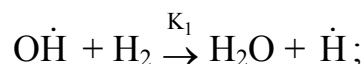
Обрыв цепи в объеме:



Обрыв цепи:



В методе полустационарных концентраций академика Н.Н. Семенова реакция окисления водорода протекает через следующие элементарные стадии:



Кинетические дифференциальные уравнения для концентраций свободных радикалов запишутся в виде:

$$\frac{d[\dot{H}]}{d\tau} = v_0 - K_2[\dot{H}] \cdot [O_2] + K_3[\dot{O}] \cdot [H_2] + K_1[OH\dot{H}] \cdot [H_2] - \\ - K_4[\dot{H}] - K_5[\dot{H}] \cdot [O_2] \cdot [M];$$

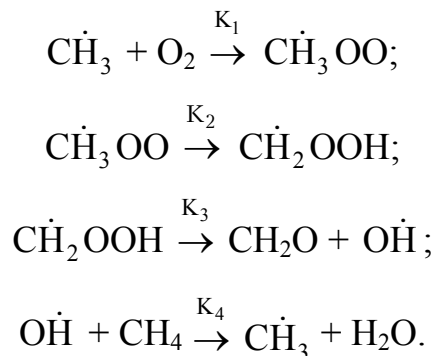
$$\frac{d[OH\dot{H}]}{d\tau} = K_2[\dot{H}] \cdot [O_2] + K_3[\dot{O}] \cdot [H_2] - K_1[OH\dot{H}] \cdot [H_2];$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{d\tau} = K_2[\dot{H}] \cdot [O_2] - K_3[\dot{O}] \cdot [H_2],$$

где v_0 – скорость реакции зарождения цепи.

цепному превращению параллельно по другим направлениям. Стабильные продукты вырожденно-цепной реакции могут вступить в реакцию со свободными радикалами основной цепи и расходоваться по другому механизму.

Так, высокотемпературное окисление метана протекает по следующему механизму:



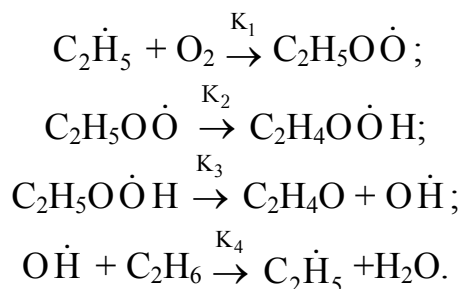
Кинетические дифференциальные уравнения концентрации радикалов запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}\dot{\text{H}}_3]}{d\tau} &= v_0 - K_1[\text{C}\dot{\text{H}}_3] \cdot [\text{O}_2] + K_4[\text{O}\dot{\text{H}}] \cdot [\text{C}\text{H}_4]; \\ \frac{d[\text{C}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}]}{d\tau} &= K_1[\text{C}\dot{\text{H}}_3] \cdot [\text{O}_2] - K_2[\text{C}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}]; \\ \frac{d[\text{C}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}]}{d\tau} &= K_2[\text{C}\text{H}_3\text{O}\dot{\text{O}}] - K_3[\text{C}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}], \\ \frac{d[\text{O}\dot{\text{H}}]}{d\tau} &= K_3[\text{C}\text{H}_2\text{O}\dot{\text{O}}\text{H}] - K_4[\text{O}\dot{\text{H}}] \cdot [\text{C}\text{H}_4]. \end{aligned}$$

Механизм реакции показывает, что в одной из элементарных стадий образуется стабильный продукт – муравьиный альдегид $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$. Это зна-

чит, что реакция высокотемпературного окисления метана является вырожденно разветвленной [16].

Высокотемпературное окисление этана протекает по следующему механизму:



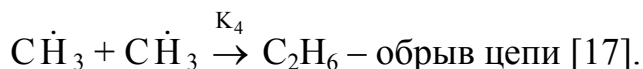
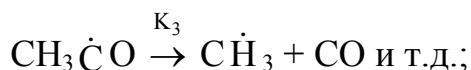
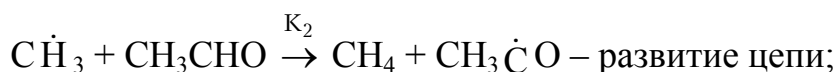
Кинетические дифференциальные уравнения концентрации радикалов запишутся в виде:

$$\frac{d[C_2\dot{H}_5]}{d\tau} = \nu_0 - K_1[C_2\dot{H}_5] \cdot [O_2] + K_4[OH\dot{H}] \cdot [C_2H_6];$$

$$\frac{d[C_2H_5O\dot{O}]}{d\tau} = K_1[C_2\dot{H}_5] \cdot [O_2] - K_2[C_2H_5O\dot{O}];$$

$$\frac{d[C_2H_4OOH]}{d\tau} = K_2[C_2H_4O\dot{O}H] - K_3[C_2\dot{H}_4OOH].$$

Образовавшийся ацетальдегид C_2H_4O при высокой температуре может распадаться по механизму цепной реакции с образованием свободных радикалов:



По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением протекает высокотемпературное окисление кислородом большинства углеводородов. Чем больше молярная масса углеводородов, тем сложнее механизм высокотемпературного цепного окисления их кислородом.

В цепной теории горения начальной фазой процесса является не активация молекул O_2 , а активация молекул окисляющегося газа. Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и молекулярной массы. В каждом гомологическом ряду начальная температура окисления гомологов понижается с увеличением их молекулярной массы. Из предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан CH_4 . Он окисляется при температуре выше $400^\circ C$. Этан окисляется уже при $400^\circ C$, а нормальный октан C_8H_{18} – при $250^\circ C$. Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Так, $n-C_8H_{18}$ – при $250^\circ C$, а его изомер 2,2,4-триметилпентан окисляется при температуре выше $500^\circ C$.

Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь. Реакция окисления газов при определенных условиях может самопроизвольно ускоряться и переходить в реакцию горения. Такой процесс возникновения горения называется самовоспламенением. Самовоспламенение может быть

тепловое и цепное. При тепловом самовоспламенении причиной ускорения реакции окисления и возникновения горения является превышение скорости выделения тепла над скоростью теплоотвода, а при цепном – повышение вероятности разветвлений цепей над вероятностью их обрывов.

Обычно горение возникает в результате теплового самовоспламенения, хотя само химическое превращение может быть при этом цепным. В 1928 г. Н.Н. Семенов разработал количественную теорию теплового самовоспламенения. Рассмотрим эту теорию на примере самовоспламенения смеси горючих газов с воздухом, находящейся в сосуде объемом V . При низкой температуре смеси T_n реакция между горючим газом и кислородом воздуха практически не протекает. Чтобы она началась, нужно смесь нагреть до более высокой температуры.

Если сосуд и смесь в нем нагреть до температуры $T_0 \gg T_n$, начинается химическая реакция окисления (в кДж/с) с выделением тепла. Скорость выделения тепла q_1 (в кДж/с) в сосуде определяется значением теплоты горения газа, объемом смеси и скоростью реакции окисления:

$$q_1 = Q \cdot V \cdot \nu, \quad (2.19)$$

где Q – теплота горения газа; V – объем горючей смеси, м^3 ; ν – скорость реакции, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Подставим выражение скорости реакции в (2.5.1), получим:

$$q_1 = Q \cdot V \cdot k \cdot C \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.20)$$

где k – константа скорости реакции; $e^{-E/RT}$ – экспоненциальная функция Аррениуса, выражающая зависимость скорости реакции от температуры.

Выделившаяся теплота передается горючей смеси, и она нагревается. Как только температура смеси превысит температуру внешней среды, начнется теплоотвод через стенки сосуда в окружающую среду. Количество отводимого тепла q_2 в единицу времени в первом приближении можно считать пропорциональным разности температур смеси и окружающей среды:

$$q_2 = \alpha S(T - T_0), \quad (2.21)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от газа стенке сосуда, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$; S – поверхность стенок сосуда, м^2 ; T – температура смеси, К ; T_0 – температура стенок сосуда, К .

Условием перехода реагирующей системы к самовоспламенению является равенство тепловыделения и теплоотвода, когда $q_1 = q_2$. Температура этого теплового равновесия является температурой самовоспламенения. Семенов показал, что в химических системах, в которых возможна разветвленная цепная реакция, самоускорение реакции, приводящее к самовоспламенению, может произойти при постоянной температуре. Такое самовоспламенение было названо цепным. Чисто цепное

самовоспламенение – довольно редкое явление, так как оно протекает при низких давлениях и температурах.

Например, цепное самовоспламенение смеси H_2 с O_2 при $485\text{ }^\circ\text{C}$ происходит в интервале давлений от 773 до 1093 Па. В процессе неразветвляющейся цепной реакции не развивается большая скорость химического превращения, и процесс не завершается самовоспламенением [18].

Температура самовоспламенения горючих смесей зависит от давления. Чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения. Ниже приводятся температуры самовоспламенения паров моторных топлив при различных давлениях (табл. 2.18).

Т а б л и ц а 2 . 1 8

Температура самовоспламенения моторных топлив

Наименование топлив (пары)	Давление, кПа					
	100	500	1000	1500	2000	2500
Бензин	753	623	583	563	553	523
Керосин	733	603	523	493	483	473

Экологический аспект глобальных проблем человечества во многом связан с горением. Правильное понимание основных законов, лежащих в основе процесса горения, способствовало росту энерговооруженности человеческого общества. Несмотря на то, что человечеству стал служить такой вид энергии, как ядерная, роль химических источников энергии – угля, нефти, газа – не уменьшилась. В плохо организованном процессе сжигания природного топлива образуются вредные для человека, животных и растений вещества.

Основной особенностью реакции горения является то, что условия для быстрого протекания реакции создаются ей самой. Реакция горения ускоряется сама по себе либо тепловым, либо цепным способом. Это свойство имеет большое значение для практики, в частности, для повышения эффективности работы двигателей и для снижения концентрации вредных веществ в выхлопных газах. Повышение эффективности – это путь к экономии горючего, а малотоксичных веществ в выхлопных газах – это чистый и здоровый воздух в городах. И то, и другое обеспечивается более полным завершением процесса горения горючего в двигателях машин.

Первым этапом горения является воспламенение горючей смеси. Традиционный способ зажигания – воспламенение электрической искрой или высокотемпературным факелом предварительно сожженной в дополнительной камере – форкамере – смеси. При таком способе воспламенения происходит недогорание горючей смеси и связанный с этим выхлоп вредных газов, а при попытках форсировать работу двигателя происходит стук или детонация двигателя.

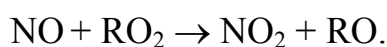
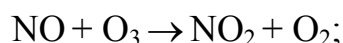
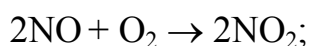
Еще в 1965 году советский ученый Л.А. Гуссак открыл принципиально новый способ форкамерного зажигания – воспламенение факелом, в

котором содержится много активных частиц. Для этого в форкамере сжигается богатая горючим, но обедненная кислородом смесь. Температура сгорания этой смеси на 500–800 °С ниже, чем у высокотемпературного пламени стехиометрической смеси. Однако такой факел, который содержит много продуктов неполного сгорания, способен надежно воспламенить и быстро сжигать горючую смесь в двигателе. При таком способе воспламенения процесс горения в камере сгорания делается исключительно устойчивым в широком диапазоне изменения давления, температуры и состава смеси. При некоторых параметрах конструкции форкамеры, определенных в результате проведенного большого количества опытов, продукты сгорания более энергично выбрасываются в рабочую смесь, образуют в ней структуру, состоящую из множества завихренных очагов воспламенения. Установлено с помощью физико-химических методов исследования, что в продуктах неполного форкамерного сгорания образуется огромное количество химически активных частиц: атомарного водорода и водородсодержащих радикалов. Именно они цепным образом воспламеняют рабочую горючую смесь.

Таким образом, цепной режим зажигания является более эффективным, экологически более целесообразным, чем тепловой режим воспламенения. Повышение полноты сгорания приводит к сокращению содержания ядовитых продуктов в выхлопных газах. Например, концентрация канцерогенного бензапирена у форкамерного двигателя в 15–20 раз меньше, чем у двигателя искрового зажигания. Форкамерные двигатели с цепным зажиганием обладают лучшими антидетонационными, экологическими и другими эксплуатационными свойствами [14, 19].

2.6. Загрязняющие вещества, образующиеся при сгорании газообразного топлива

При сгорании газообразного топлива, не содержащего минеральных примесей, в котлах тепловых электростанций, а также в стационарных установках при производстве теплоты и электроэнергии образуются главным образом NO и NO₂, сумму которых обозначают (NO)_x. В дымовых газах содержание NO₂ составляет 2–5 %. Однако в шлейфе дымовых газов происходит доокисление NO в NO₂ по трем реакциям:



Токсичность NO₂ в несколько раз больше токсичности NO. ПДК(NO₂) в приземном слое воздуха равна 0,085 мг/м³, а ПДК(NO) = 0,60 мг/м³. Оксиды азота (NO)_x оказывают токсическое воздействие на человека. Даже

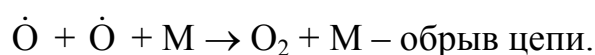
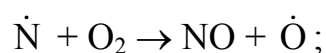
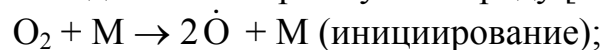
кратковременное (до 1 часа) воздействие NO_2 в концентрации 47–140 мг/м^3 может вызвать воспаление легких и бронхит, а при концентрации 560–940 мг/м^3 – отек легких, асфиксию и смерть. Повышение концентрации $(\text{NO})_x$ в воздухе воздействует не только на людей, но и на растительный мир. При концентрации $(\text{NO})_x$, равной от 280 до 560 мг/м^3 , повреждаются томаты и бобы. Соединяясь с атмосферной влагой, оксиды азота образуют слабые растворы азотистой и азотной кислот. Это приводит к выпадению кислотных дождей.

Пагубное воздействие кислотных дождей на окружающую среду в последние годы принимает угрожающие масштабы. Под воздействием кислотных дождей происходит закисление почв, обеднение их питательными элементами. От кислотных дождей происходит деградация и полная гибель лесных массивов [14]. Кроме того, в местах интенсивного выброса $(\text{NO})_x$ снижается прозрачность атмосферы и образуется фотохимический туман – смог. Это явление наблюдается в городах с интенсивным автомобильным движением и вследствие этого – с повышенной концентрацией углеводородов в воздухе.

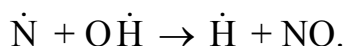
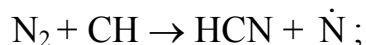
Под действием солнечной радиации NO_2 , обладающий высокой поглощающей способностью в ультрафиолетовой области, разлагается на NO и атомарный кислород O , образующий озон O_3 . Эта диссоциация приводит к большому количеству вторичных реакций, в результате которых появляется ядовитый смог.

Источником $(\text{NO})_x$ могут быть молекулярный азот воздуха, используемого в качестве окислителя при горении, или азотосодержащие компоненты топлива. В связи с этим оксиды азота делят на воздушные и топливные. Воздушные делятся на термические, образующиеся при высоких температурах за счет окисления молекулярного азота атомарным кислородом (механизм Зельдовича), и так называемые «быстрые» оксиды азота, образующиеся в зоне сравнительно низких температур в результате реакции углеводородных радикалов с молекулой азота и последующего взаимодействия атомарного азота с гидроксидом OH .

При сжигании природного газа, не содержащего связанного азота, топливные оксиды азота не образуются. Для разработки стратегии борьбы с $(\text{NO})_x$ необходимо знание механизма образования их. По теории Я.Б. Зельдовича, П.Н. Садовникова, Д.А. Франк-Каменецкого, Н.Н. Семёнова решающая роль отводится атомарному кислороду [15-19]:



Процесс протекает в зоне за фронтом пламени. Кроме термической теории Зельдовича, американский ученый Фенимор высказал предположение о наличии в зоне с большим содержанием горючих компонентов следующих реакций:



Эти реакции протекают энергично уже при 1600 К, когда образование термических NO практически не происходит. Обнаруженный оксид азота называется «быстрым» в связи с тем, что скорость его образования в узкой зоне фронта пламени весьма велика.

При факельном сжигании газообразного топлива возможны: чисто кинетический режим, когда газ до поступления в горелку тщательно перемешивается с воздухом, или чисто диффузионный режим, когда газ или воздух вводят в горелку в виде отдельных струй. Образование $(\text{NO})_x$ происходит по-разному в диффузионном и кинетическом режимах.

При очень больших избытках воздуха диффузионный режим горения дает большую концентрацию $(\text{NO})_x$, чем кинетический [19].

2.7. Жидкое топливо. Нефть и продукты ее переработки

2.7.1. Химический состав и физико-химические свойства нефти

Нафтиды – углеводородные газы, нефть и ее производные – озокерит, асфальт, относятся к числу горючих ископаемых. Нефть в недрах земли сопровождается газами и водой и залегает в так называемых коллекторах – горных породах, обладающих способностью вмещать флюиды (нефть, газ и воду). Как правило, это осадочные породы – пески, песчаники, известняки, глины, доломиты, характеризующиеся определенной емкостью (пористостью) и проницаемостью. Породы-коллекторы перекрываются породами флюидоупорами (покрышками) – глинами, гипсами, в результате чего образуются естественные вместилища для нефти, газа и воды, называемые природными резервуарами.

Скопления нефти и газа делятся на локальные и региональные. Локальными являются залежи и месторождения. Залежь – это скопление нефти и газа в той части природного резервуара, которая характеризуется равновесием сил, заставляющих нефть и газ перемещаться, с одной стороны, и сил, препятствующих этому, – с другой. Совокупность нефти и газа в пределах одной ограниченной по размерам площади – есть месторождение.

Нефть – сложная смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды и смолистые вещества. В нефти растворены и сопутствующие нефти газообразные углеводороды. Главные

элементы, из которых состоят все компоненты нефти, – углерод и водород. Содержание углерода составляет в среднем 83,5–87 %, а водорода – 11,5–14 %. Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. В сумме содержание S, O, N редко превышает 2–3 %. Однако имеются и сильно осерненные нефти, содержащие свыше 3 % серы. В очень малых количествах в нефтях присутствуют и металлы, среди которых можно отметить ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий, а также такие неметаллы, как фосфор и кремний. Содержание их составляет несколько долей процента. Основная масса компонентов нефти – углеводороды. К низкомолекулярной части нефти относятся углеводороды с молекулярной массой не > 250–300 и выкипающие до 300–350 °С. Это наиболее простые по строению углеводороды. Химический состав нефтей приведен в табл. 2.19 [6, 7, 13, 20].

Т а б л и ц а 2.19

Химический состав нефтей

Группа	Ряды
Углеводороды	
Алканы	C_nH_{2n+2}
Циклоалканы:	
моноциклические	C_nH_{2n}
полициклические	C_nH_{2n-p} (p = 2, 4, 6, 8, 10)
Арены:	
моноциклические	C_nH_{2n-6}
полициклические	C_nH_{2n-p} (p = 12, 14, 18, 20, 24, 30, 36)
Циклоалканы арены	C_nH_{2n-p} (p = 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22)
Серосодержащие соединения	
Насыщенные:	
ациклические	$C_nH_{2n+2}S$
циклические	C_nH_{2n-p} (p = 0, 2, 4, 6)
тиофеновые	$C_nH_{2n-4}S$
Тиофено-циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}S$ (p = 6, 8, 10, 14, 16, 18, 22, 24, 26, 28, 30, 32)
Карбоновые кислоты	
Ациклические	$C_nH_{2n+1}COOH$
Циклоалкановые	$C_nH_{2n-p}COOH$ (p = 1, 3, 5)
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}COOH$ (p = 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 27, 29, 35)
Азотосодержащие соединения	
Насыщенные ациклические	$C_nH_{2n+2}N$
Гетероциклические пиридины и хинолины	$C_nH_{2n-p}N$ (p = 5, 11)
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}N$ (p = 7, 11, 13, 17)

Согласно научной классификации нефти делятся на: а) метановые – алканы C_nH_{2n+2} , легкие, богатые бензином, керосином и парафином; содержание предельных алканов в бензинах не менее 50 %; б) нафтеновые – цикланы C_nH_{2n} – не менее 60 %; в) ароматические C_nH_{2n-6} ; г) метанонафтеновые; д) метано-нафтено-ароматические; е) нафтено-ароматические (все тяжелые и смолистые нефти).

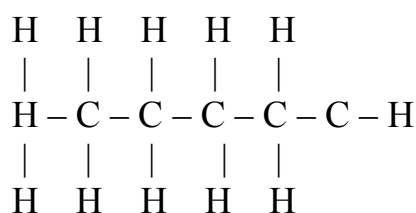
Технологическая классификация нефтей:

- а) сернистые, содержащие более 0,6 % серы;
- б) малосернистые;
- в) парафинистые, содержащие более 2–3 % твердого парафина;
- г) слабопарафинистые;
- д) безпарафинистые;
- е) высокосмолистые;
- ж) малосмолистые.

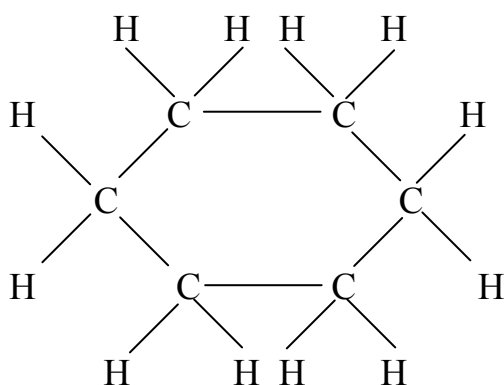
В зависимости от моторных свойств бензиновых и керосиновых фракций нефти делятся на высоко- и низкооктановые.

Более подробно по гомологическим рядам:

C_nH_{2n+2} – метановые или парафиновые углеводороды (алканы). Их структура выглядит так:



C_nH_{2n} – моноциклические полиметиленовые углеводороды, циклопарафины или нафтеновые углеводороды, их структура:



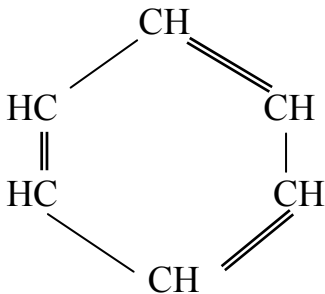
C_nH_{2n-2} – бициклические полиметиленовые дициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-4} – трициклические полиметиленовые, трициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-6} – моноциклические ароматические, бензолные углеводороды, арены;

C_nH_{2n-8} – бициклические смешанные нафтеноароматические углеводороды.

Эти углеводороды наиболее бедны водородом. Молекула имеет вид кольца с ненасыщенными связями углерода.



В бензиновой фракции присутствуют только три класса углеводородов: алканы, цикланы и ароматические ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях большую долю составляют би- и трициклические углеводороды. Непредельных углеводородов в сырых нефтях нет. В низкомолекулярной части нефтей присутствуют и гетероатомные органические соединения: кислородно-нафтеновые кислоты и фенолы, сернистые сульфиды, меркантаны, дисульфиды, тиофаны и др.; азотистые – типа пиридиновых оснований и аминов. Количество этих веществ, выкипающих в пределах до 300–350 °С, невелико и зависит от общего содержания кислорода, серы и азота в нефти. Основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти. Однако следует иметь в виду, что при перегонке нефти вследствие термического разложения высокомолекулярных гетероатомных органических соединений в светлых нефтепродуктах накапливается до 10 % и более низкомолекулярных сернистых соединений. В кислородных, сернистых и азотистых соединениях кислород, сера и азот связаны с различными углеводородными радикалами и на одну весовую часть этих элементов приходится 10–20 частей углерода и водорода. Это, значит, что если при средней молекулярной массе фракции, равной 320, содержание серы составляет 1 %, а в одной молекуле только один атом серы, то в такой фракции содержание сернистых соединений составляет 10 %.

Вещества, выкипающие при температуре выше 350 °С, относятся к высокомолекулярной части нефти. Речь идет о масляных фракциях, мазуте и гудроне. Молекулярная масса этой части нефти колеблется в пределах от 300 до 1000. Максимальное число атомов углерода в органических соединениях нефти не превышает 140–150, что соответствует молекулярной массе порядка 2000–2500. Высокомолекулярная часть нефти представляет собой смесь большого количества веществ разного состава и строения. Основные типы соединений, входящих в эту смесь:

- а) высокомолекулярные парафиновые углеводороды;

б) моно-, би- и трициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми парафиновыми цепями;

в) моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми цепями;

г) гибридные полициклические нафтеново-ароматические углеводороды с числом циклов от 2 до 7 с длинными или короткими парафиновыми цепями; очевидно, эти углеводороды входят в состав масляных фракций нефти;

д) разнообразные гетероорганические соединения полициклического гибридного характера. Молекулы этих веществ состоят из чисто углеродных колец, содержащих серу, а иногда кислород и азот, а также длинных или коротких парафиновых цепей;

е) полициклические соединения гибридного характера, имеющие мостиковые связи в виде атомов кислорода или серы;

ж) высококонденсированные гибридные полициклические соединения, содержащие углерод, водород, кислород, серу и азот, а также различные металлы – ванадий, никель, железо и др.

Вещества двух последних типов образуют группу смолисто-асфальтеновых веществ. Асфальт-смолистая часть нефтей – это темноокрашенное вещество, частично растворимое в бензине. Растворившаяся часть называется асфальтеном, а не растворившаяся – смолой. В составе смол содержится кислорода до 93 % от общего количества его в нефтях.

Смолы и асфальтены характеризуются полициклическим строением. В них сконцентрирована основная масса азота и металлов. Содержание смол в некоторых нефтях достигает 30–40 %. В группу высококонденсированных гибридных полициклических соединений входят и неуглеводородные соединения нефти типа парафинов – азотистых соединений. Соединение колец в полициклических и гибридных углеводородах самое разнообразное. Поэтому образуются как конденсированные, так и неконденсированные системы и вещества с мостиковыми связями типа коротких парафиновых цепей. Если учесть великое разнообразие изомеров этих углеводородов, то станет ясно, что нефть очень сложный по составу природный минерал органического происхождения.

2.7.2. Метановые углеводороды нефти

Углеводороды метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и изобутан, а также 2,2-диметилпропан входят в состав природных и нефтяных газов. Газы нефтей называются попутными. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Нефтяные попутные газы отличаются от «сухих» большим содержанием этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Поэтому нефтяные метановые углеводороды называются «жирными». Метановые углеводоро-

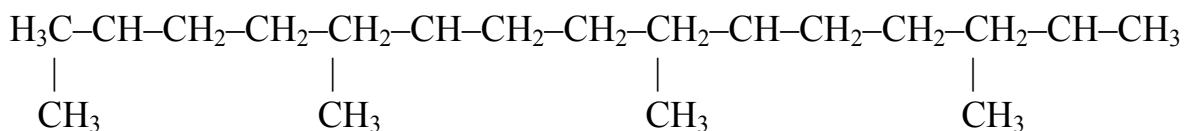
роды C_5 – C_{15} – жидкие вещества. По температурам кипения пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и их многочисленные изомеры при разгонке нефти попадают в бензиновый дистилят [6]. Большая часть нефтяных углеводородов C_5 – C_8 ряда C_nH_{2n+2} имеет нормальное или слаборазветвлённое строение. Число теоретически возможных изомеров углеводородов C_5 – C_{10} равняется 145. В бензине установлено присутствие, кроме нонана, следующих изомеров: 2,3- и 4-метилоктанов; 3- и 4-этилгептанов; 2,3-; 2,5-; 2,6-; 3,3-; 3,4-; 3,5-; 4,4-диметилгептанов; 2-метил-3-этилгексана; 3-метил-3-этилгексана; 3-метил-4-этилгексана; 2,2,4-; 2,2,3-; 3,3,4-триметилгексанов; 2,4-диметил-3-этилпентана и 3,3-диэтилпентана. Например, в бензинах из анастасиевской нефти содержится:

- 2,6-диметилгептан – 2,04 %;
- 4-этилгептан – 3,26 %;
- 2,3,5-триметилгексан – 2,20 %;
- 3-метил-3-этилгексан – 3,56 %;
- 2,4-диметил-3-этилпентан – 1,13 %;
- 2,2- диметил-3-этилпентан – 1,0 %;

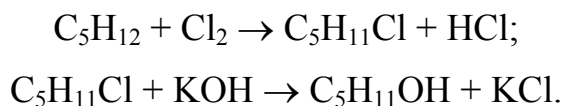
Из углеводородов C_{10} найдены декан, 2,3,4-метилнонаны, а также 5 триметильных и 2 тетраметильных изомера.

Углеводороды C_{11} – C_{16} : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан) при перегонке нефти попадают в керосиновую фракцию. Они обнаружены во многих нефтях. В некоторых нефтях было обнаружено семь разветвленных углеводородов C_{14} – C_{21} .

Они имеют строение изопреноидного типа, то есть метильные радикалы расположены в положении 2, 6, 10, 14. В количестве 0,5 % от нефти был выделен 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан):



Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно. Оно может колебаться от 10 до 70 %. В химическом отношении метановые углеводороды обладают высокой устойчивостью к воздействию большинства сильнодействующих реагентов при обычной температуре. Они не окисляются, не реагируют с серной и азотной кислотами. Вступают в реакцию с хлором и другими галогенами. Эта реакция используется при синтезе присадок из высокомолекулярных парафинов и при получении амиловых спиртов из пентанов:



В специальных условиях (400 °С, избыток метана) из метана получают хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четырёххлористый углерод. При 300–500 °С из этана получают хлористый этил. При повышенных температурах и в присутствии катализаторов парафиновые углеводороды могут вступать в реакции нитрования, алкилирования с непредельными углеводородами, окисления.

2.7.3. Твёрдые парафиновые углеводороды

Твёрдые парафиновые углеводороды присутствуют во всех нефтях, чаще в небольших количествах от 0,1 до 5 %. В сильно парафиновых нефтях содержание их увеличивается до 7–12 % [6].

Твёрдые парафины в нефтях находятся в растворённом или во взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав от C_{17} до C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} – C_{53} . Исследования показали, что в твёрдых углеводородах, выделенных из масляных фракций, преобладают углеводороды нормального и малоразветвлённого строения. Твёрдые углеводороды ряда C_nH_{2n+2} от C_{23} до C_{36} имеют, в основном, нормальное строение. Наряду с углеводородами ряда C_nH_{2n+2} в нефтях имеются твёрдые, способные к кристаллизации органические вещества с циклической структурой. Эти углеводороды входят в состав не парафинов, а церезинов. Церезины – это смесь более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются или из остаточных нефтепродуктов, или из горючего минерала озокерита. Озокерит – горный воск, представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твёрдых углеводородов с небольшими количествами высококипящих жидких углеводородов и смол. Отходы от процесса депарафинизации остаточных нефтепродуктов – петролатумы и гачи – являются сырьём для получения нефтяных церезинов. По химическому составу и свойствам церезины отличаются от парафинов. Температура плавления парафинов 45–54 °С, а церезинов – 65–88 °С. Парафины кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкокристаллическую структуру и кристаллизуются с трудом. Молекулярная масса парафинов – менее 500, а церезинов – 500–700. Церезины более химически активны, чем парафины. При нагревании церезины бурно реагируют с дымящей серной кислотой, с хлорсульфоновой кислотой HSO_3Cl , выделяя HCl . Парафины на холоде очень стойки к действию сильнодействующих веществ и окислителей.

Химический состав церезинов сложен и изучен недостаточно. Исследования академиков Наметкина и Нифонтовой показали, что в церезинах присутствуют углеводороды ряда C_nH_{2n+2} , имеющие разветвленное строение. Изопарафины в главной углеводной цепи могут иметь и

циклопарафиновые и ароматические радикалы. Вероятно, наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафиновыми цепями нормального и разветвленного строения. По данным некоторых ученых, церезин из туймазинской нефти содержит:

- метановых углеводородов нормального строения – 38 %
- циклопарафиновых с примесью изопарафинов – 48 %
- ароматических углеводородов – 14 %

В табл. 2.20 представлены физические свойства основных твердых парафинов.

Т а б л и ц а 2 . 2 0

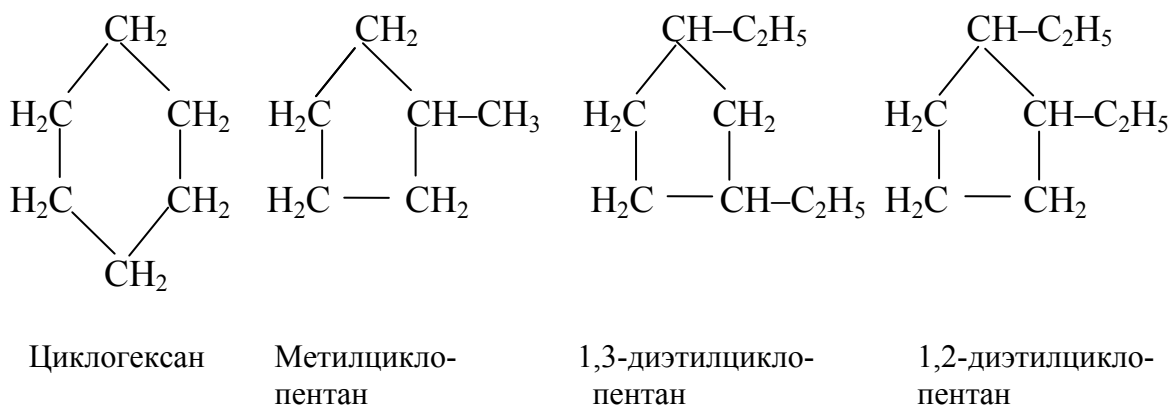
Физические свойства твердых парафиновых углеводородов

Углеводороды	Формула	Температура, °С	
		кипения	плавления
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	287	18,1
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	303	21,7
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	317,5	28,1
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	331,7	32,0
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	345,3	36,7
Генэйкозан	$C_{21}H_{44}$	355,1	40,5
Докозан	$C_{22}H_{46}$	367,0	44,4
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	378,3	47,6
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	389,2	50,9
Гексатриаконтан	$C_{36}H_{74}$	493,0	76,2
Гептатриаконтан	$C_{37}H_{76}$	500,0	77,7
Октатриаконтан	$C_{38}H_{78}$	513,0	79,0
Нонатриаконтан	$C_{39}H_{80}$	520,0	80,3
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	399,7	53,7
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	409,7	56,7
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	419,4	59,0
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	428,7	61,4
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	437,7	63,7
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	446,4	65,8
Гентриаконтан	$C_{31}H_{64}$	455,0	67,9
Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	463,0	69,7
Тритриаконтан	$C_{33}H_{68}$	471,0	71,4
Тетратриаконтан	$C_{34}H_{70}$	478,0	73,1
Пентатриаконтан	$C_{35}H_{72}$	486,0	74,7
Тетраконтан	$C_{40}H_{82}$	-	81,5
Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$	-	93,0
Гексаконтан	$C_{60}H_{122}$	-	98,5
Гептаконтан	$C_{70}H_{142}$	-	105,0

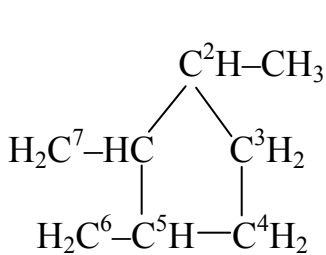
2.7.4. Нафтеновые углеводороды

Нафтеновые углеводороды – это полиметиленовые углеводороды или циклопарафины общей формулы C_nH_{2n} , по современной номенклатуре цикланы, русским химиком Марковниковым были названы нафтенами. По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75 % полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены присутствуют во всех фракциях всех нефтей. Содержание их увеличивается по мере утяжеления фракций [6].

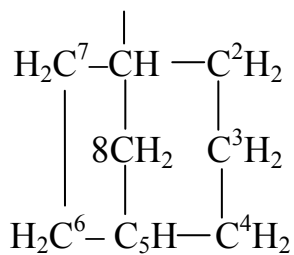
Простейшие нафтены – циклопропан, циклобутан и их гомологи в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми углеводородами. Синтезировано 150 гомологов этих нафтенных. Например, изомерны друг другу углеводороды в следующих парах:



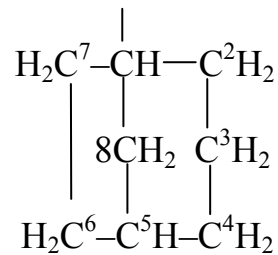
В бензиновых фракциях различных нефтей содержится более 50 индивидуальных представителей этого класса. В наибольших относительных количествах в бензиновых фракциях содержится метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан и некоторые другие диметильные гомологи циклопентана. Температура кипения циклогексановых углеводородов приблизительно на 30 °С выше соответствующих изомеров циклопентанового ряда. Есть сообщения о том, что в нефтях присутствуют цикланы с числом углеродных атомов в кольце больше шести. В бензинах из нефти месторождения Нефтяные камни найдено 0,26–0,59 % метилциклогептана. В некоторых нефтях американского континента обнаружено 12 углеводородов с 7,8 и 9 атомами углерода, имеющих бициклическое строение с внутренними мостиками: метилбициклогептаны, бициклооктаны и бициклононаны:



2-метилбицикло-
-(3,2,0)-гептан

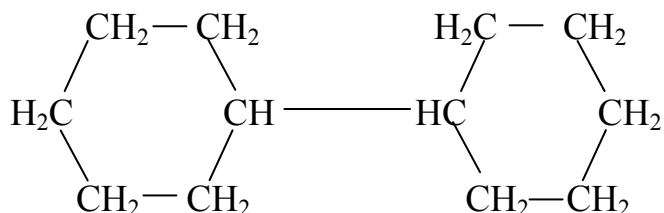


Бицикло-
-(3,2,1)-октан

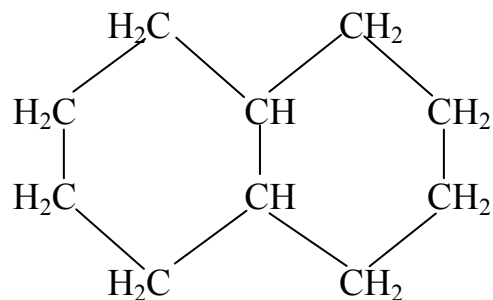


Бицикло-
-(3,3,1)-нонан

Итак, в бензинах и частично в керосинах содержатся в основном моноциклические нафтены C_nH_{2n} рядов циклопентана и циклогексана с короткими боковыми цепями. Строение нафтен, находящихся во фракциях выше 200 °С, изучено недостаточно. Еще Марковников выделил из нефти простейший бициклический углеводород дициклогексил:

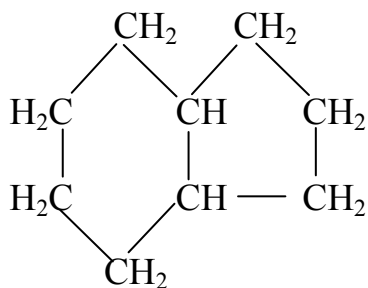


Во многих нефтях найден декалин (декагидронафталин), первый представитель ряда C_nH_{2n-2} с конденсированными шестичленными кольцами:

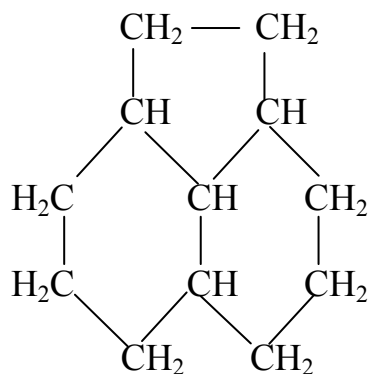


Во многих российских нефтях выделены и идентифицированы много гомологов циклогексана и декалина, кипящих при температуре выше 170–200 °С. К ним относятся би-, три- и тетраалкильные производные циклогексана, 1- и 2-метилдекалины, этилдекалины, 1,2-; 1,3-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 2,6-диметилдекалины, 1,2,5-; 1,3,5-; 1,2,7-; 1,4,6-триметилдекалины, 1,2,3,4-; 1,2,3,5-; 1,2,4,5-; 2,3,6,7-тетраметилдекалины.

В некоторых нефтях присутствует гидриндан, пергидроаценафтен, пергидроантрацен, пергидропирен – углеводороды с двумя разными циклами, с тремя и четырьмя шестичленными циклами и более сложными структурами.



Гидриндан или пергидроинден



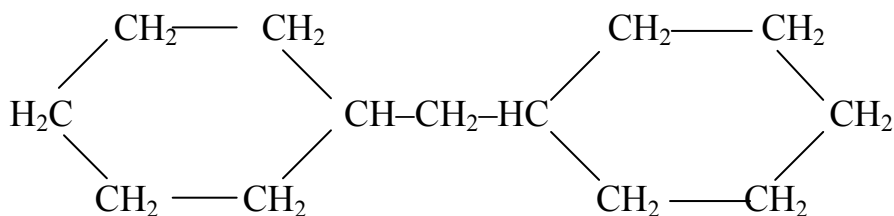
Пергидроаценафтен

Пергидро – означает сполна гидрированный.

Следовательно, наряду с моноциклическими нафтенами, в нефтях присутствуют и полициклические: C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} .

Высшие нафтены являются гомологами как конденсированных, так и неконденсированных полициклических систем с числом циклов от 2 до 6. Циклы могут состоять из пяти или шести углеродных атомов. Циклопентановое кольцо преобладает над циклогексановым.

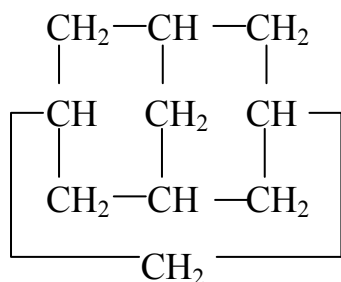
Неконденсированные углеводороды могут быть также представлены гомологами дициклопентила, циклопентил-циклогексила, дициклогексила, а также бициклическими системами с углеродным мостиком:



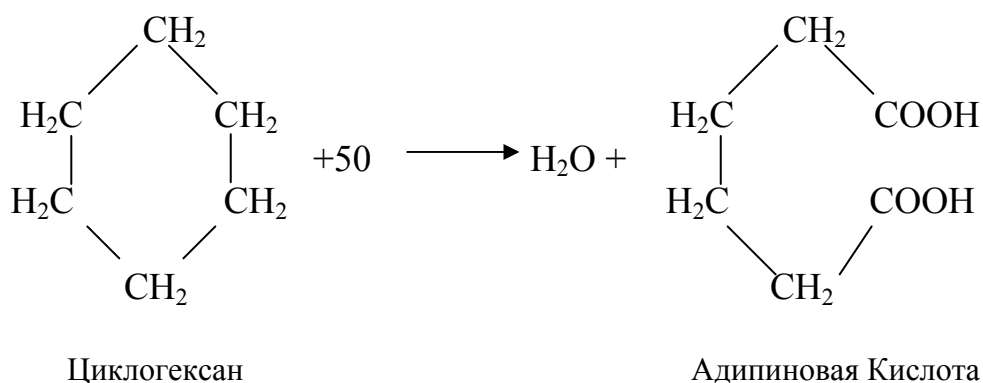
Дициклогексилметан

Основная масса полициклических нафтенов имеет конденсированное строение. Количество углеродных атомов в боковых цепях нафтеновых углеводородов может быть от 3 до 10 в средних фракциях и 20–28 – в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом атомов углерода в парафиновых цепях следует относить не к нафтенам, а к смешанным, гибридным парафиноциклопарафиновым углеводородам. Полициклические нафтены с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и при переработке нефти попадают в состав парафинов и церезинов. Найденный в моравской нефти, в Чехии, полиметиленовый углеводород

$C_{10}H_{16}$ – адамантан или температуру кипения $268\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотность $\rho = 1,07\text{ г/см}^3$. Адамантан имеет строение:

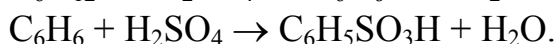
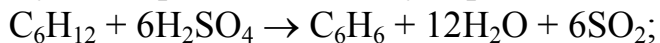


Химические свойства нафтеннов близки химическим свойствам алканов. Для них характерны реакции с галогенами и азотной кислотой. При этом образуются вторичные и третичные галогено- и нитропроизводные. Окисление моноциклических нафтеннов азотной кислотой или перманганатом калия при повышенной температуре протекает таким образом, что боковые цепи окисляются до диоксида углерода и воды, а цикл разрывается с образованием двухосновных кислот:



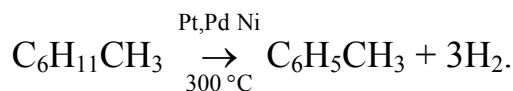
Адипиновая кислота используется для получения капронового волокна.

При нагревании с дымящей серной кислотой циклогексановые углеводороды частично дегидратируются до ароматических, вследствие чего образуются ароматические сульфатокислоты:



При низких температурах нафтенны с азотной и серной кислотами не взаимодействуют.

Дегидрирование циклогексановых углеводородов приводит к образованию ароматических углеводородов (реакция Зелинского):



При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов нафтены распадаются и изомеризуются с изменением числа атомов углерода в кольце.

2.7.5. Ароматические углеводороды

В настоящее время в нефтях обнаружены бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,2,4-триметилбензол и многие другие гомологи бензола C_7 – C_{10} с одним, двумя, тремя и четырьмя заместителями в ядре; заместителем чаще всего является радикал метил – CH_3 .

Во фракциях до 200 °С бензол и его гомологи присутствуют самых разнообразных типов. Однако их количество невелико. Общее содержание моноциклических ароматических углеводородов в нефтях значительно уступает содержанию алканов и цикланов, и колеблется в пределах 5–25 % [7,13]. В табл. 2.21 приведены ароматические углеводороды во фракциях до 200 °С.

Т а б л и ц а 2 . 2 1

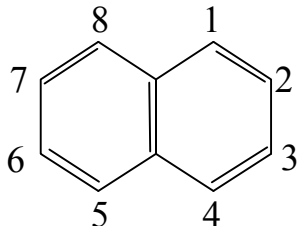
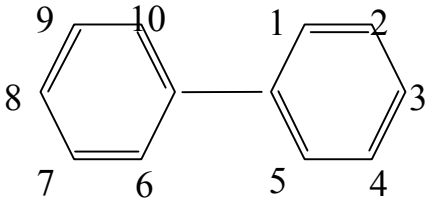
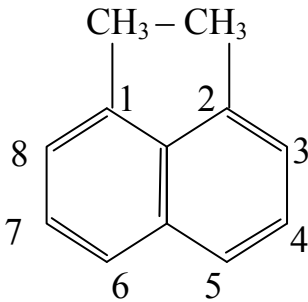
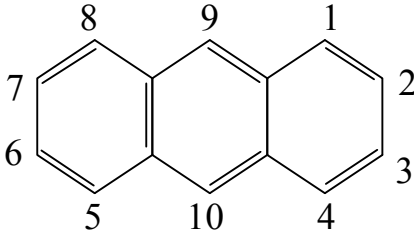
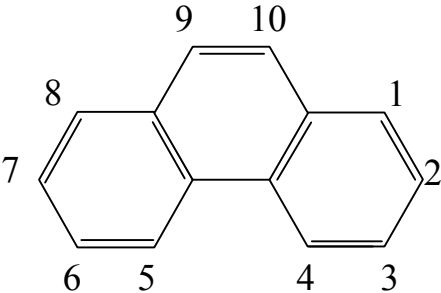
Содержание (в массовых %) углеводородов ряда бензола в бензиновых и лигроиновых фракциях нефтей некоторых месторождений

Углеводороды	Температура кипения, °С	Месторождение		
		Нефтяные камни (Каспийское море)	Ромашкинское (Татарстан)	Марковское (Сибирь)
Бензол	80,1	0,78	0,28	0,21
Толуол	110,6	0,79	0,98	1,68
Этилбензол	136,2	0,38	0,40	1,64
п-ксилол	138,35	0,14	0,30	2,20
м-ксилол	139,1	0,23	0,82	2,20
о-ксилол	144,4	0,19	0,40	0,17
Изопропилбензол (кумол)	152,4	–	0,07	0,99
н-пропилбензол	159,2	0,09	0,22	0,87
1-метил-3-этилбензол	161,3	0,10	0,34	0,33
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	164,7	0,02	0,18	0,47
1-метил-2-этилбензол	165,15	–	–	–
1,2,3-триметилбензол (гемимеллитол)	176,1	–	0,25	–
Изобутилбензол	172,8	–	0,10	–
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	169,35	–	0,94	1,25

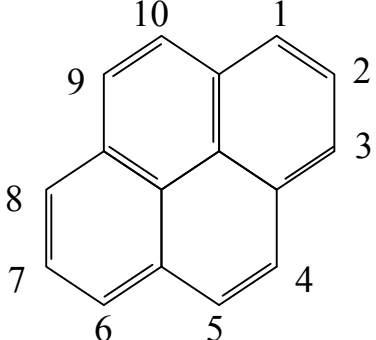
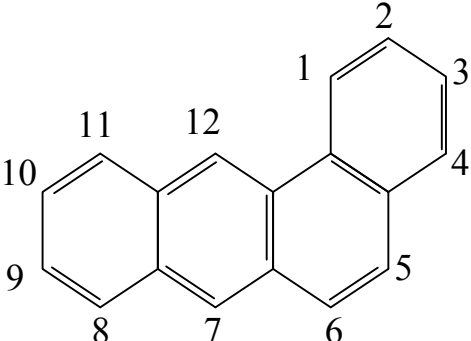
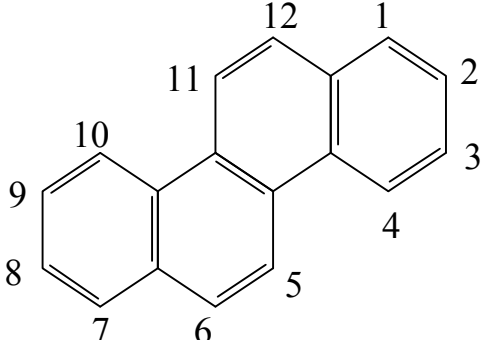
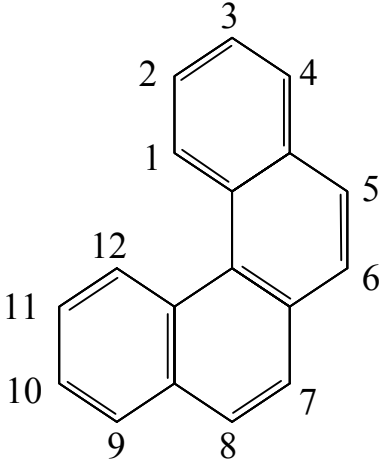
В табл. 2.22 представлены полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях.

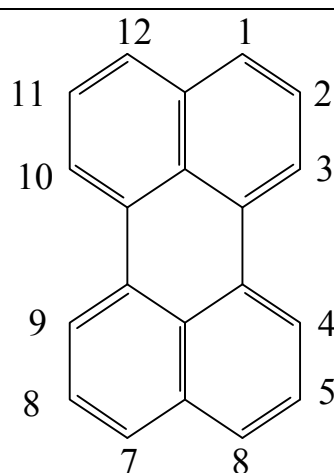
Таблица 2.22

Полициклические ароматические углеводороды нефти

Эмпирическая формула ряда	Название	Формула	Структурная формула
1	2	3	4
C_nH_{2n-12}	Нафталин	$C_{10}H_8$	
C_nH_{2n-14}	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-14}	Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	

Продолжение табл. 2.22

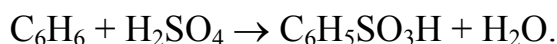
1	2	3	4
C_nH_{2n-22}	Пирен	$C_{16}H_{10}$	
C_nH_{2n-24}	Бенз-антрацен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-24}	Хризен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-24}	Бенз-фенантрен	$C_{18}H_{12}$	

1	2	3	4
C_nH_{2n-28}	Перилен	$C_{20}H_{12}$	

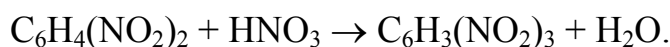
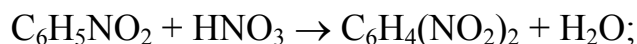
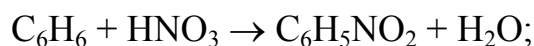
В керосино-газойлевой части нефти при температуре 200–350 °С кроме бензола и его производных присутствуют также нафталин и его гомологи, то есть бициклические конденсированные ароматические углеводороды C_nH_{2n-12} .

Содержание ароматических углеводородов в керосиново-газойлевых фракциях всегда больше, чем в бензиновых, на 15–35 %. Бициклические углеводороды типа дифенила находятся в подчиненных количествах. В высших фракциях нефти обнаружены полициклические ароматические углеводороды с тремя, четырьмя и пятью конденсированными бензольными ядрами. Однако таких полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими парафиновыми боковыми цепями в нефтях мало.

Ароматические углеводороды легко вступают в реакции замещения. Наиболее характерными являются реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, окисления боковых цепей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. При сульфировании концентрированной H_2SO_4 образуются моносulfокислоты:

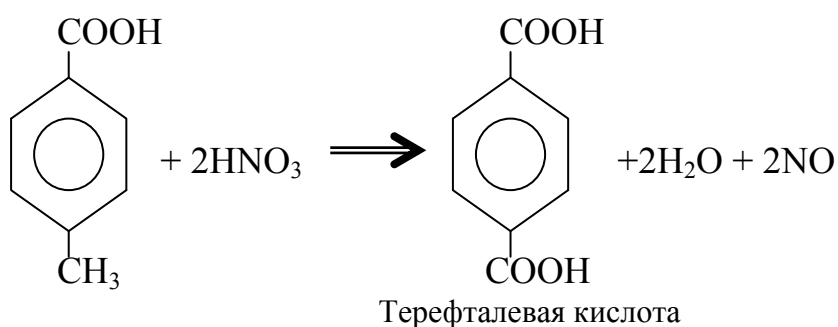
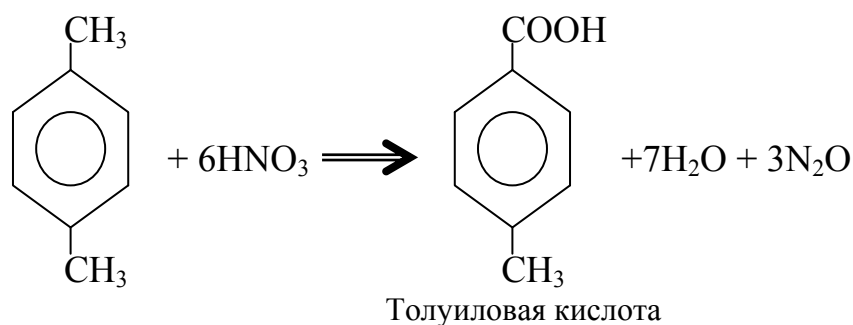


Обработка ароматических углеводородов нитрирующей смесью $HNO_3 + H_2SO_4$ приводит к образованию нитропроизводных (реакция протекает ступенчато):

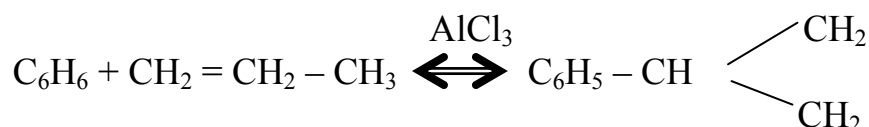


Нитрогруппа направляет следующую нитрогруппу в м-положение. При нитровании гомологов бензола алкильный радикал ориентирует

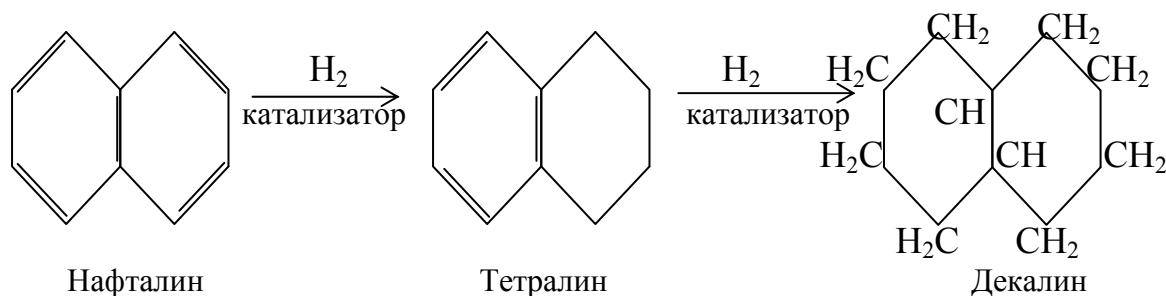
нитрогруппу в орто- и параположение. При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы:



В присутствии таких катализаторов, как AlCl_3 и H_3PO_4 , легко происходит наращивание боковых цепей у бензола и его гомологов при взаимодействии с непредельными углеводородами:



С гидрирующими катализаторами (Pt, Pd, Ni) под давлением водорода бензольное кольцо насыщается водородом и превращается в циклогексановое:



Ароматические углеводороды способны образовывать комплексы с различными веществами: в присутствии H_2SO_4 с формальдегидом об-

разуют формолиты, выпадающие в осадок. Реакция используется для открытия ничтожных примесей бензола. Присутствие ароматических углеводородов в бензинах желательно, так как они обладают высокими октановыми числами.

Присутствие ароматических углеводородов в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива.

2.7.6. Углеводороды смешанного строения

Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное строение [7]. Это значит, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы, алифатические парафиновые цепи. Сочетание этих элементов разнообразно, а число изомеров огромно. Уже в керосиновых фракциях были обнаружены простейшие бициклические углеводороды – тетралин и его гомологи. Масляные фракции нефтей состоят практически из углеводородов смешанного строения. Индивидуальные высокомолекулярные смешанные углеводороды из нефти не выделены, и эта задача представляет собой огромные трудности.

Высокомолекулярные смешанные углеводороды делятся на три типа:

- 1) парафино-циклопарафиновые;
- 2) парафино-ароматические;
- 3) парафино-циклопарафино-ароматические.

Углеводороды первой группы представляют собой либо длинные парафиновые цепи с циклопарафиновыми заместителями, либо моно- или полициклические циклопарафиновые структуры с несколькими более короткими боковыми парафиновыми цепями. Процент углерода, приходящегося на оба структурных элемента, изменяется в широких пределах в зависимости от числа колец в молекуле и ее молекулярной массы.

В составе твердых углеводородов, выделенных из дистиллятных и остаточных масел, имеются как парафино-нафтеновые, так и парафино-ароматические углеводороды. Твердые парафино-ароматические углеводороды по своему строению представляют собой нормальные парафины с фенильными заместителями в конце цепи. Число ароматических ядер не превышает двух. Около половины всех углеводородов высокомолекулярной части нефти – фракции выше 325 °С являются смешанными наиболее сложного строения: парафино-циклопарафино-ароматическими. О структуре их почти ничего не известно. По мнению некоторых ученых наиболее вероятными следует считать структуры, в которых бензольные или нафталиновые ядра имеют один или два общих атома углерода с пяти- или шестичленными циклопарафиновым кольцом. Многочисленные исследования многих ученых позволяют в какой-то мере получить представление о строении углеводородов масляной части нефтей:

а) в масляных фракциях нефтей различных месторождений присутствуют смешанные углеводороды с числом колец от одного до четырех;

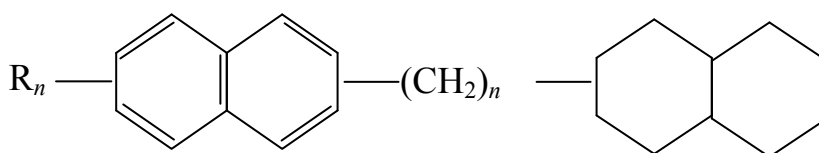
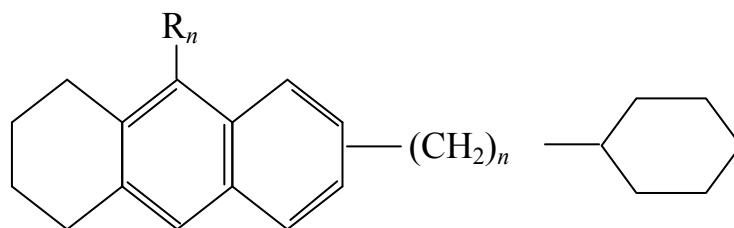
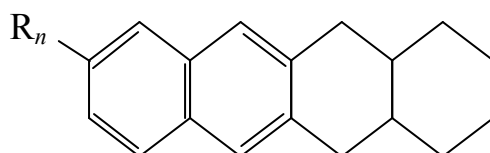
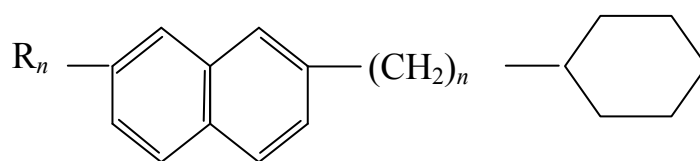
б) около 40–50 % углеводородов не содержат в молекулах ароматических колец и являются парафино-циклопарафиновыми углеводородами с одним или двумя полиметиленовыми кольцами в молекуле; молекулярная масса этих углеводородов достигает 320–380, поэтому на долю парафиновых цепей приходится от 60 до 80 % атомов углерода;

в) парафино-циклопарафино-ароматические углеводороды масляных фракций содержат одно или два ароматических кольца конденсированного типа и от одного до полиметиленовых колец;

г) углеводороды с одним ароматическим ядром представлены в меньших количествах, чем бициклические ароматические;

д) в углеводородах с числом колец 4–5 число атомов углерода в боковых парафиновых цепях составляет в среднем половину от числа атомов углерода в кольцах, то есть на долю парафиновых цепей приходится примерно 30–35 % углерода.

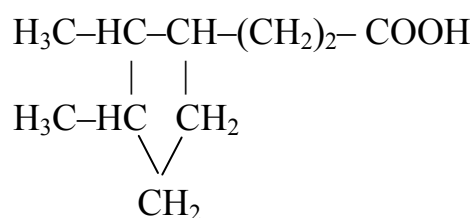
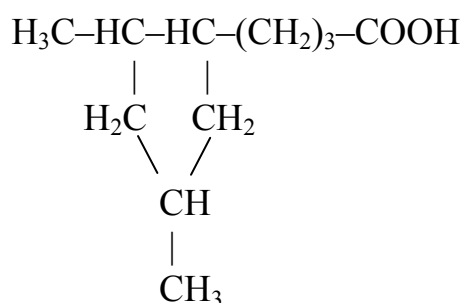
Наиболее вероятной ароматической конденсированной структурой в смешанных полициклических углеводородах является нафталиновое ядро. По мнению ученого Сергиенко, строение этих углеводородов можно представить следующими предположительными формулами [21]:



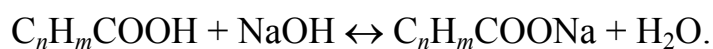
и т.д.

2.7.7 Кислородные соединения нефти

Содержание кислорода в нефтях невелико и колеблется от 0,1 до 1 % [7]. Только в высокосмолистых нефтях содержание кислорода может доходить до 2 %. Более 90 % кислорода, находящегося в нефти, приходится на долю смолистых веществ. Остальная часть входит в состав кислот и фенолов. Кислые соединения нефти – это карбоновые кислоты общей формулы C_nH_mCOOH . Зелинским было установлено, что кислоты с числом атомов углерода в молекуле от 8 до 11 содержат циклопентановое кольцо. Карбоксильная группа не связана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами и входит в одну из боковых цепей. Иностранцами учеными Брауном и Нафтали были выделены кислоты следующего строения:



Были выделены кислоты с пяти- и шестичленными нафтеновыми кольцами. Эти кислоты производные моноциклических нафтенов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ или $C_nH_{2n-2}O_2$. Эти кислоты называются нафтеновыми или нефтяными. Из многих нефтей выделены кислоты с числом атомов углерода в молекуле $C_{13}-C_{18}$. Кислоты в нефтях имеют полициклическое, циклопарафиновое, ароматическое и смешанное строение. Нафтеновые кислоты по химическим свойствам сходны с жирными карбоновыми кислотами. Со щелочами они образуют соли:



Соли щелочных металлов этих кислот хорошо растворимы в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. Нафтеновые кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с оксидами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно взаимодействуют со многими металлами, образуя соли и разрушая, тем самым, металлическую аппаратуру. Легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени железо и менее всего – алюминий. Поэтому все нефтяные кислоты – жирные, нафтеновые и высшие, являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Нафтеновые и высшие кислоты найдены во всех нефтях, но в малых количествах (от сотых долей до 2 %). Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их

нет. В керосиновых дистиллятах они присутствуют, но в меньших количествах, чем в масляных фракциях, где содержание их доходит до 2–3 %. Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки нефти – мылонафт – используют для получения моющих средств. Водный 40 %-ный раствор натриевых солей нафтеновых кислот, получаемый из щелочных отходов керосиновых и дизельных топлив, используется как эффективное средство, стимулирующее рост сельскохозяйственных культур. Технические нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и соляроверетенных дистиллятов, используются для пропитки шпал, регенерации каучука. В небольших количествах, не превышающих 10 % от общего содержания кислых веществ, в нефтях находят жирные карбоновые кислоты и фенолы.

2.7.8. Сернистые соединения нефти

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы [7]. Однако это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известна их средняя молекулярная масса. Количество сернистых соединений в нефти в 10–12 раз превышает количество серы, определенной по анализу.

По содержанию серы нефти делятся на четыре группы:

- 1) несернистые ($S < 0,2 \%$);
- 2) малосернистые ($S = 0,2–1,0 \%$);
- 3) сернистые ($S = 1–3 \%$);
- 4) высокосернистые ($S > 3 \%$).

Многие сернистые соединения термически неустойчивы. При перегонке нефти и крекинге при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в низкокипящих нефтяных дистиллятах накапливаются продукты их распада – сероводород и меркптаны. Это химически активные соединения, вызывающие сернистую коррозию металлической аппаратуры. Результаты определения серы в различных дистиллятах не дают точного представления об ее распределении по фракциям нефти.

Однако основная масса сернистых соединений нефти имеет высокую молекулярную массу и температуру кипения, поэтому от 70 до 90 % они сосредоточены в мазуте и гудроне. В некоторых нефтях содержится и элементарная сера, которая находится в растворенном состоянии. При перегонке нефти элементарная сера частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера – очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам и, особенно, к меди и ее сплавам. В некоторых нефтях находится и сероводород. Однако в дистилляты он попадает в результате термического разложения сернистых соединений. Сероводород H_2S имеет

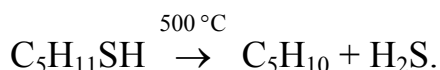
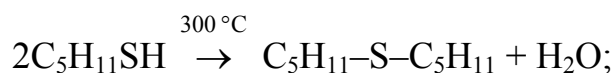
отвратительный запах, токсичен и вызывает коррозию металлической аппаратуры. В процессах очистки он должен быть полностью удален.

Большая часть серы входит в серосодержащие органические вещества и смолистые вещества. Обнаружены следующие серосодержащие соединения: меркантаны, алифатические сульфиды и дисульфиды, тиофаны, тиофены, полициклические сернистые соединения самой разнообразной структуры. В настоящее время в нефтях идентифицировано более 120 сернистых органических соединений. Установлено в некоторых нефтях наличие более 40 меркантантов, сульфидов, тиофанов и др.

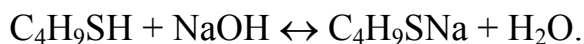
Меркантанты или тиоспирты имеют строение R-SH. Метилмеркантан (метантиол) – газ с температурой кипения 5,9 °С. Этилмеркантан и более высокомолекулярные гомологи – жидкости, нерастворимые в воде. Температуры кипения меркантанов C₂–C₆ лежат в пределах 35–140 °С. Меркантаны обладают неприятным запахом и используются в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта. Содержание меркантанов в нефтях сравнительно невелико. В башкирских и татарских нефтях колеблется от 0,1 до 15,1 % от общего содержания сернистых соединений. В бензиновых фракциях ишимбаевской нефти были обнаружены следующие меркантаны:

Этилмеркантан	C ₂ H ₅ SH
втор-Пропилмеркантан	CH ₃ CH(SH)CH ₃
втор-Бутилмеркантан	CH ₃ CH(SH)C ₂ H ₅
трет-Бутилмеркантан	(CH ₃) ₃ CSH
α-метилпропилмеркантан	CH ₃ –CH ₂ –CH(CH ₃)SH
Бутилмеркантан	C ₄ H ₉ SH
α,β-Диметилпропилмеркантан	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)SH
α-Метилбутилмеркантан	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SH
Амилмеркантан	C ₅ H ₁₁ SH

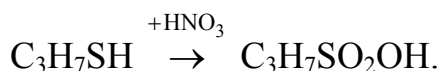
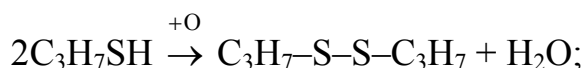
При нагревании до 300 °С меркантаны образуют дисульфиды с выделением сероводорода, а при более высоких температурах разлагаются на H₂S и соответствующий непредельный углеводород:



Химические свойства меркантанов напоминают свойства спиртов. Со щелочами и оксидами тяжелых металлов образуют меркантиды. Чем выше молекулярная масса меркантанов, тем легче их меркантиды разлагаются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке.



Слабые окислители и воздух окисляют меркптаны до дисульфидов, а сильные – до сульфокислот.



Меркптаны являются вредной примесью в бензинах и других топливах. Они вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают отвратительный запах нефтепродуктам.

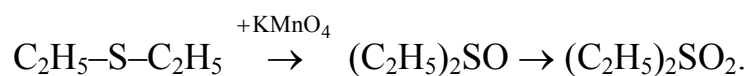
Алифатические сульфиды (тиоэфиры) имеют строение R—S—R'. Это жидкости с неприятным запахом. Сульфиды C₂—C₇ имеют невысокие температуры кипения и при перегонке нефти попадает в бензиновую фракцию. В бензине ишимбаевской нефти найдены следующие сульфиды:

	<i>t</i> кип., °C
Диметилсульфид	37,3
Метилэтилсульфид	66,6
Метилизопропилсульфид	84,8
Диэтилсульфид	92,06
Метилпропилсульфид	95,5
Этилизопропилсульфид	107,4
Этилпропилсульфид	118,5
Диизопропилсульфид	120,0
Пропилизопропилсульфид	132,0
Этил-втор-бутилсульфид	135,65
Дипропилсульфид	142,8
Пропилизобутилсульфид	—
Бутилпропилсульфид	—

Алифатические сульфиды занимают главенствующее место среди сернистых соединений, попадающих в светлые дистилляты.

Содержание их в бензинах, керосинах, дизельном топливе составляет от 50 до 80 % от суммы сернистых соединений. Сульфиды – нейтральные вещества, не реагируют со щелочами. Хорошо растворяются в серной кислоте, образуют устойчивые комплексные соединения со многими другими соединениями, такими как хлорид ртути (HgCl₂), фторид водорода HF, фторид бора BF₃, диоксид сера SO₂ и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов:

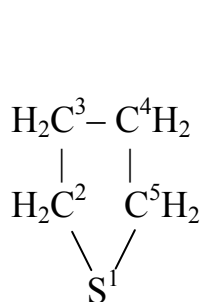


Сульфоксид

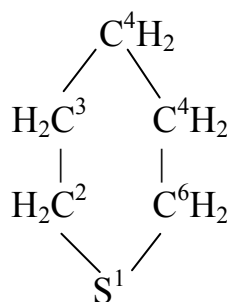
При 400 °С и выше сульфиды разлагаются на H₂S и непредельные углеводороды:



Дисульфиды R-S-S-R при нагревании выделяют серу, сероводород и меркптаны. Циклические сульфиды или тиофаны – это насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы.



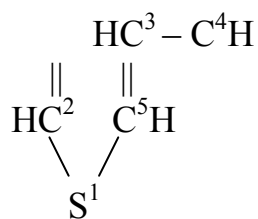
Тиофан или тетраметиленсульфид



Пентаметиленсульфид

Тиофан – жидкость с температурой кипения 121,12 °С; с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8 °С. Циклические сульфиды термически более устойчивы и не реагируют с металлами. Из различных нефтей выделено более 20 индивидуальных моноциклических сульфидов, метильных и полиметильных производных тиофана. Значительное количество циклических сульфидов содержится в прямогонных дистиллятах сернистых нефтей: 3-метилтиофан, 2,3-; 2,4-; 2,5-диметилтиофаны, 2-метил-5-этилтиофан.

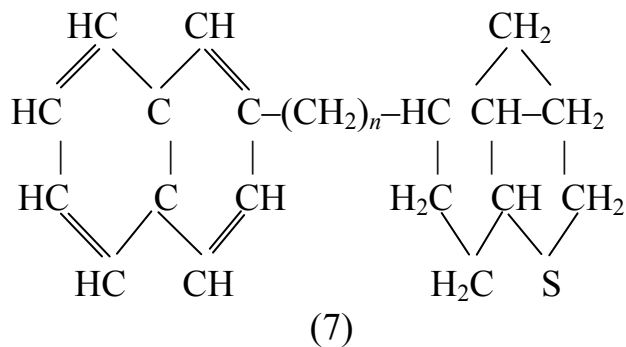
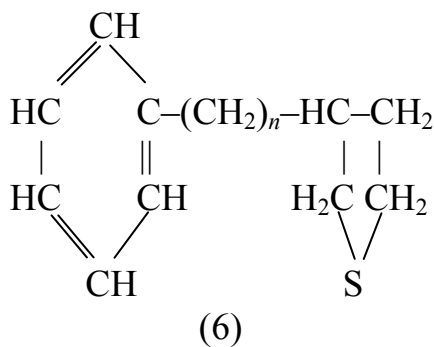
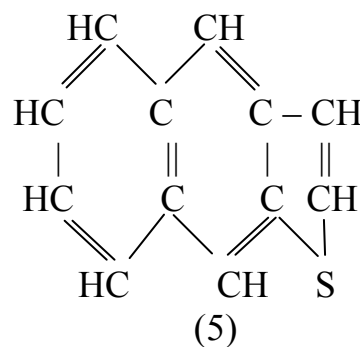
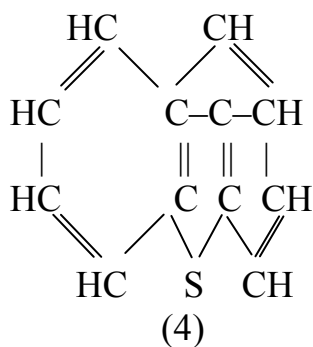
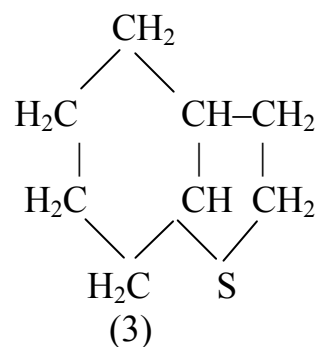
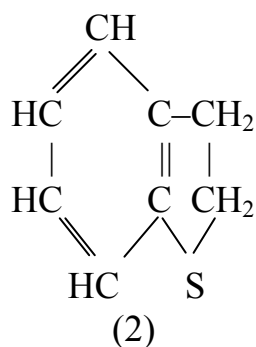
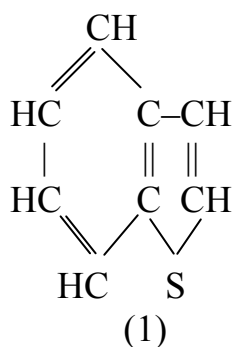
Тиофен – циклический непредельный сульфид:



Тиофен и его гомологи содержатся в основном в продуктах высокотемпературной переработки нефти. Тиофены термически устойчивы. Это жидкости с ароматическим запахом, по физическим и химическим свойствам близкие к бензольным углеводородам. Тиофен хорошо растворяется в серной кислоте, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

Высокомолекулярные сернистые соединения при перегонке нефти попадают в керосиновые и масляные фракции и имеют полициклическое строение. До 60 % сернистых соединений выделяется с фракцией бициклических ароматических углеводородов. Многочисленные исследования показывают, что в составе большинства молекул высших сернистых

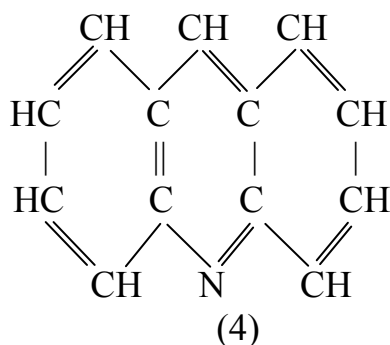
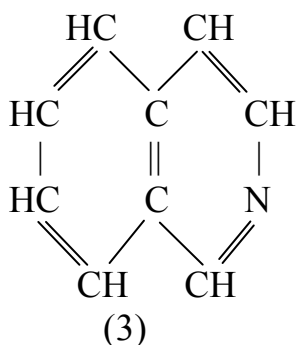
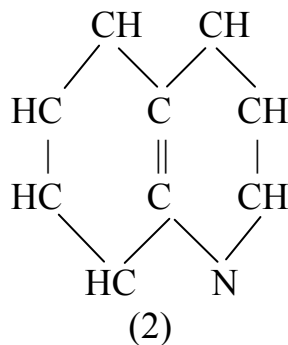
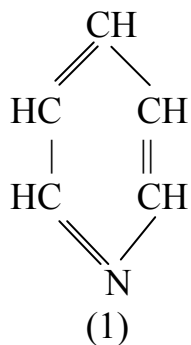
соединений имеется тиофановое или тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик. Наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основными структурными элементами являются: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), неконденсированные системы (6, 7) и др.



2.7.9. Азотистые соединения нефти

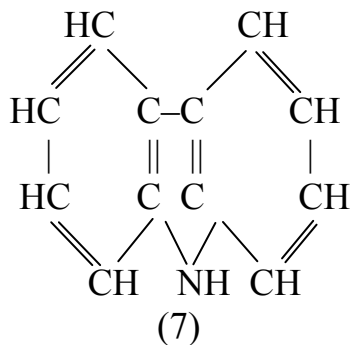
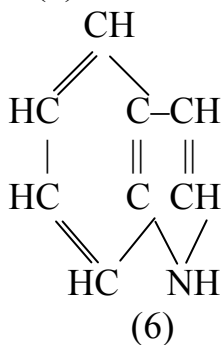
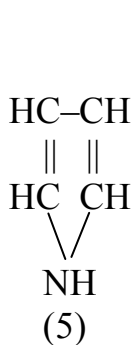
Большая часть азота сконцентрирована в тяжелых фракциях нефтей и в остаточных продуктах переработки [7]. Содержание азота в нефтях не превышает 0,3 %. Следовательно, азотистых соединений в нефтях не более 2–3 %, а в высокосмолистых нефтях до 10 %. Азотистые соединения нефтей делятся на основные и нейтральные. Основные азотистые соединения отделяются от нефти обработкой смеси 40 %-ной серной кислоты со спиртом. Количество азотистых оснований составляют 30 % от

суммы всех соединений азота. При перегонке нефти азотистые основания попадают в дистиллятные продукты. Азотистые основания нефти – это гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец с общим числом колец от 1 до 3. Как правило, это гомологи пиридина (1), хинолина (2), изохинолина (3) и в меньшей степени акридина (4):



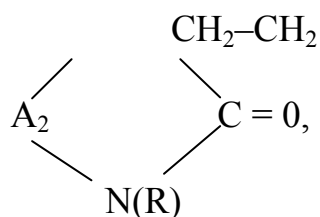
Пиридин и его гомологи – жидкости с резким запахом. Температура кипения пиридина 115,26 °С. Пиридин – хороший растворитель. Температура кипения хинолина и изохинолина около 240 °С. Изохинолин плавится при 25 °С. Акридин – кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 107$ °С.

Нейтральные азотистые соединения составляют до 80 % всех азотистых соединений нефти и концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Доказано наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола (5), индола (6), карбазола (7):



Значительная часть нейтральных азотистых соединений помимо атома азота содержит и атом кислорода. Нейтральные азотистые соединения

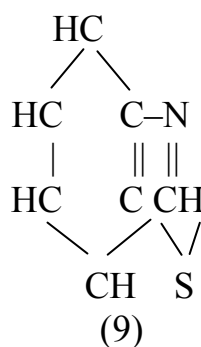
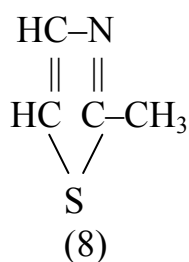
относятся к классу ароматических амидов. Амиды имеют следующее наиболее вероятное строение:



где A_2 – ароматический радикал.

Водороды метильных групп могут быть замещены различными радикалами. На амидный азот приходится 81 % от общего содержания азота 0,2 %.

В нефтях обнаружены и другие азотистые соединения, содержащие более одного гетероатома. Например, в некоторых нефтях обнаружены метилтиазол (8) и бензтиазол (9):



Как основные, так и нейтральные азотистые соединения термически стабильны, особенно если отсутствует кислород, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако установлено, что при хранении дизельных топлив и мазутов некоторые азотистые соединения вызывают усиленное смолообразование.

2.7.10. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти

Это высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, одновременно содержащие углерод, водород, серу, азот и металлы. Летучесть их невелика [21]. При перегонке нефти они концентрируются в остаточных нефтепродуктах. В бензин они не попадают. Чем выше пределы температуры кипения фракций, тем больше с ними перегоняется и смол. Доля их не превышает 15 % от общего количества нефти. Смолистые вещества термически и химически неустойчивы. Они легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Смолистые вещества нейтральны. Разделение их на индивидуальные компоненты – задача

совершенно невыполнимая. Изучение их идет по линии упрощения состава, то есть выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. В состав смол входит незначительное количество веществ кислого характера. Это так называемые асфальтогеновые кислоты. Их содержание доходит до 6–7 %. Это вязкие темные смолы, растворимые в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше 1. Асфальтогеновые кислоты изучены слабо. Реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтеновых кислот. В их состав входит также и сера. Наряду с карбоксильными группами, в их молекулах присутствуют и гидроксильные группы. При нагревании до 120 °С асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды, а затем в смолистые вещества, не способные вступать в реакцию со щелочами.

По отношению к различным растворителям нейтральные смолистые вещества делятся на следующие группы:

- а) нейтральные смолы, растворимые в легком бензине, петролейном эфире, пентане, гексане;
- б) асфальтены, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле;
- в) карбены, частично растворимые в пиридине и сероуглероде CS_2 ;
- г) карбоиды – ни в чем не растворимые вещества.

Практически все высокомолекулярные органические соединения относятся к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях меньше, чем нейтральных смол. Карбены и карбоиды в сырых нефтях отсутствуют. Они входят в состав остаточных продуктов термokatалитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах – от 1–2 до 40–45 %.

При исследовании смолисто-асфальтеновых веществ сначала отделяют асфальтены действием бензина, из которого они выпадают в осадок; чтобы выделить нейтральные смолы, исследуемую пробу смешивают с таким адсорбентом, как силикагель. Смолы обладают большей адсорбционной способностью, чем другие компоненты, называемые маслами, и удерживаются на поверхности адсорбента прочнее. Масла в аппарате Сокслета отмываются петролейным эфиром. Для десорбции смол с поверхности силикагеля применяются различные растворители – ацетон, четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, спиртобензольная смесь. Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, в бензоле, эфире и хлороформе.

Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, являются жидкими и полужидкими веществами; выделенные из гудронов – твердые вещества, обладающие значительной пластичностью. Молярная масса нейтральных смол составляет от 500 до 1200. Относительная плотность – от 0,99 до 1,08. Содержание атомов O, S, N – от 3 до 12 %. Обладают сильной красящей способностью.

Нейтральные смолы способны уплотняться в асфальтены под воздействием нагревания, обработкой адсорбентами или серной кислотой. При нагревании нейтральных смол без доступа воздуха они превращаются в кокс.

В состав смол обязательно входят кислород и сера. Азот входит в состав многих смол, но бывают смолы и без азота. Большая часть кислорода и серы входит в углеродные циклы, а не играет роль мостиков между ними. Основными структурными элементами молекул нейтральных смол являются конденсированные циклические системы с нафтеновым ядром, соединенные короткими углеродными мостиками с циклопарафиновыми и гетероциклическими кольцами. Во всех кольцах могут быть как парафиновые, так и циклические заместители. Строение молекул веществ, входящих в состав нейтральных смол, выражают различными модельными формулами. Для фракции смолы с молекулярной массой 930 эмпирическая формула имеет вид: $C_{65}H_{102}SO$. Если не учитывать серу и кислород, то эта формула отвечает гомологическому ряду C_nH_{2n-28} . На рис. 2.3 представлена предполагаемая структура смолы.

Сергиенко предложил модельную структурную формулу для соединения C_nH_{2n-28} :

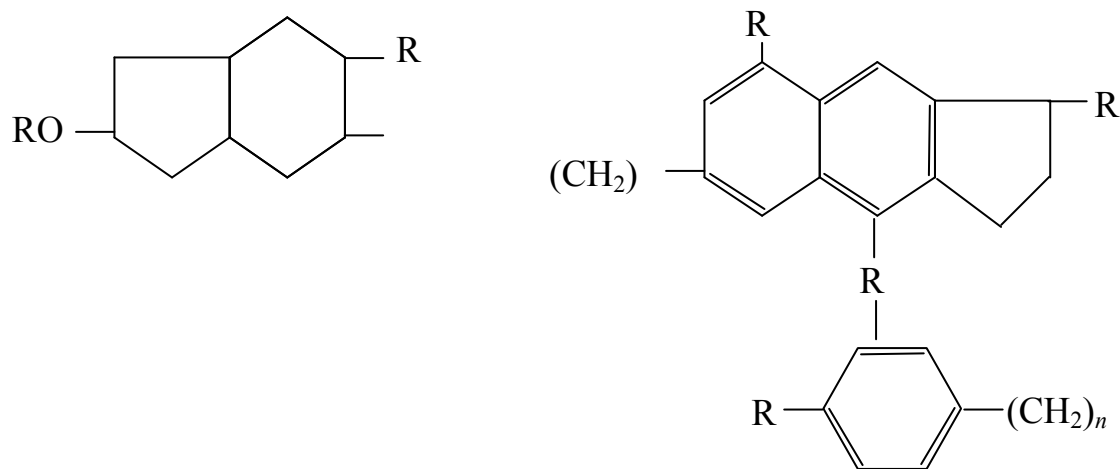


Рис. 2.3. Структура смолы

Асфальтены – в наибольшей степени высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. Это порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их больше 1.

Молекулярная масса асфальтенов около 2000. Асфальтены на 1–2% содержат меньше водорода и больше углерода, кислорода, серы и азота. В состав молекул асфальтенов включены атомы таких металлов, как V, Ni, Co, Cr в виде соответствующих металлорганических соединений. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах и не растворяются в легком бензине, спирте и серном эфире, так

как асфальтены являются лиофобными коллоидами по отношению к этим растворителям. Асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем. Легко осаждаются из растворов легкого бензина и спирта. При температуре выше 300 °С разлагаются на кокс и газ. При нагревании гудронов и при воздействии серной кислоты, с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены уплотняются в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом – карбены. По химическому строению асфальтены полициклические сильно конденсированные в определенной степени ароматические системы, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами. На рис. 2.4 представлена структура асфальтенов.

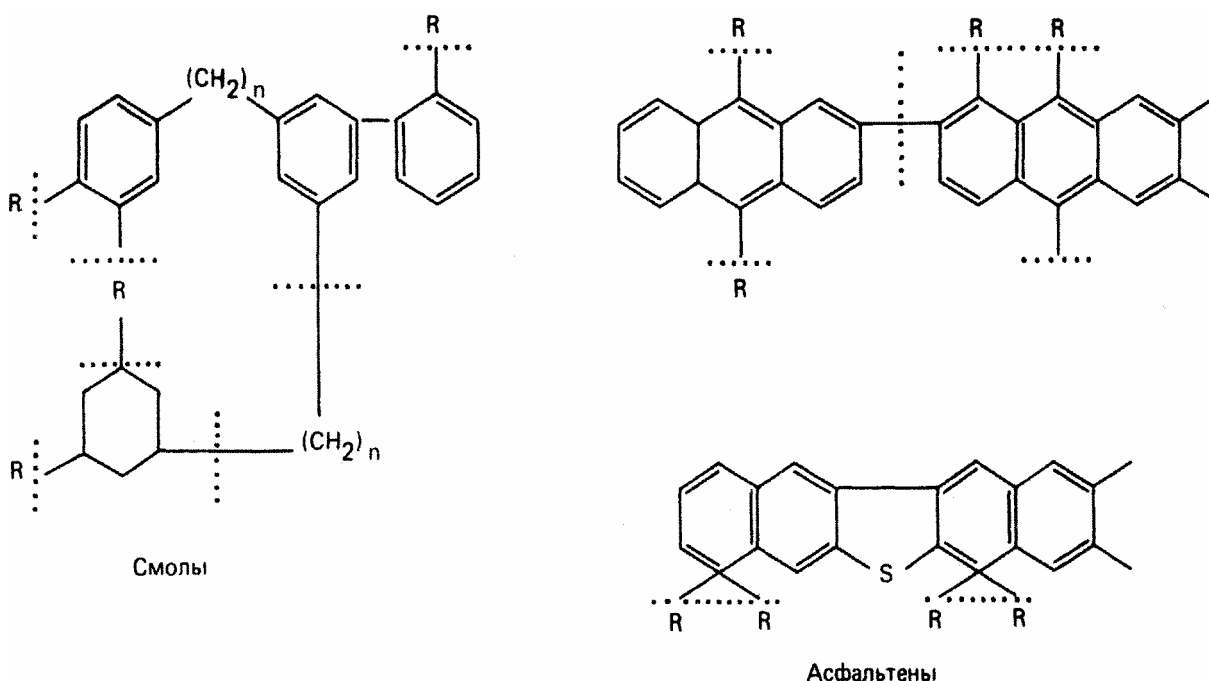


Рис. 2.4. Структура асфальтенов [11]

Как нейтральные смолы, так и асфальтены являются очень сложными смесями высокомолекулярных гетероатомных соединений. В общей формуле (без кислорода) C_nH_{2n-x} значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10–34, а в асфальтенах может достигать 100–120.

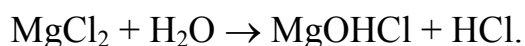
Асфальтены, карбены и карбоиды ухудшают качество смазочных масел, понижают смазывающую способность и увеличивают нагарообразование. Поэтому смолисто-асфальтеновые вещества из масел должны быть удалены. В то же время смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств. Входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие применять их в качестве дорожных покрытий, для получения гидроизоляционных материалов в строительстве, для производства кровельных изделий.

2.7.11. Неуглеродные соединения нефти

Из неуглеродных соединений в нефтях содержатся в небольших количествах кальций, магний, железо, алюминий, кремний, ванадий, натрий [20]. Эти металлы входят в состав гетероорганических соединений и солей кислых веществ нефтей. При сгорании продуктов переработки нефти они превращаются в оксиды и образуют негорючий остаток, который называют золой. Содержание золы в нефти очень мало и составляет сотые, реже десятые доли процента. Ванадий в золе преобладает. Образующийся при сгорании оксид ванадия (V) V_2O_5 является переносчиком кислорода и играет роль опасного корродирующего агента. Наиболее подвержены ванадиевой коррозии лопатки газовых турбин, поэтому топливо для газотурбинных установок должно быть очищено от соединений ванадия.

Нефть добывают всегда с подземными водами, которые называются буровыми. В буровых водах содержатся хлориды и гидрокарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Содержание в буровых водах минеральных солей колеблется от незначительного до 20 %. В буровых водах содержится около 30–80 мг/дм³ йодида натрия NaI, поэтому буровые воды являются источником для получения йода.

Нефть и вода нерастворимы друг в друге. Поэтому, если при добыче не образовалась водно-нефтяная эмульсия, то отделить нефть от воды можно простым отстаиванием. Однако небольшое количество воды в нефти остается. Вместе с водой попадают и минеральные соли, что влечет за собой коррозию нефтеперегонной аппаратуры. Растворенные в воде хлориды при нагревании подвергаются гидролизу с выделением соляной кислоты:



Соляная кислота реагирует с железом нефтяной аппаратуры.

При выделении нефти в буровых скважинах она интенсивно перемешивается с буровой водой с образованием стойких нефтяных эмульсий. Эмульгированную нефть перерабатывать невозможно. Нефтяные эмульсии следует разрушать. Дезэмульгация нефти производится при ее добыче прямо в скважинах или на специальных промысловых и заводских установках. Для разрушения эмульсии применяются методы: отстой с подогревом, воздействие переменного электрического поля высокого напряжения, добавление таких дезэмульгаторов, как кислоты, соли, щелочи, органические растворители и поверхностно-активные вещества типа натриевых солей высокомолекулярных жирных и сульфокислот, которые имеют большую поверхностную активность, чем эмульгаторы, но не создают механическую прочность адсорбционной пленке. Неуглеродными соединениями нефти являются и порфирины. Порфирины имеют сложную структуру, которая представляет собой скелет молекулы гемоглобина и

хлорофилла. На рис. 2.5 представлена структура комплексов ванадия с порфиринами нефти.

Молекулы порфирина по своей природе приспособлены к выполнению окислительно-восстановительных функций. Порфирины содержатся во всех нефтях и количество их достигает 1–3 кг/т нефти. Во всех нефтях порфирины находятся в виде ванадиевых и только в некоторых случаях – в виде никелевых комплексов. Извлечение порфиринов из нефтей с помощью хроматографии и других приемов имеет большой практический интерес. Соединения порфиринового ряда находят применение в качестве катализаторов химических процессов, для создания биологически активных препаратов, в полупроводниковых устройствах.

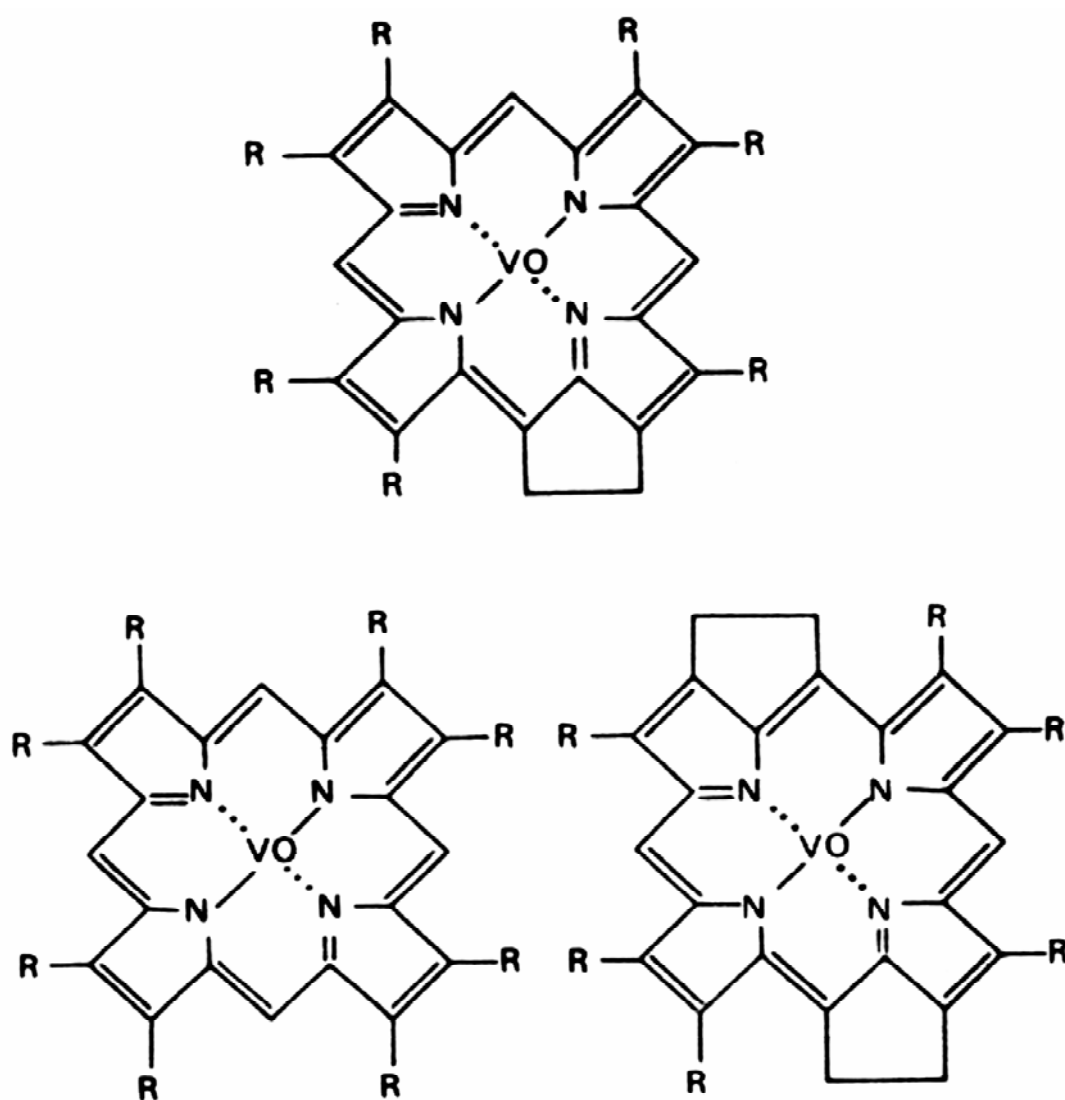


Рис. 2.5. Структура комплексов ванадия с порфиринами нефти

2.8. Физико-химические свойства нефтей

Физико-химические свойства нефтей и их фракций являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а также их сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия [20]. Поскольку нефть и ее фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усредненные характеристики и показатели их непостоянны, как для различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей.

Плотность. Она связана с составом нефти и определяется им. Из 1000 нефтей 85 % имеют плотность 0,81 – 0,90. По мере увеличения геологического возраста плотность нефти в основном уменьшается. С уменьшением глубины залегания плотность больше. Плотность нефтяных фракций зависит от их химического и фракционного состава. Фракции из парафинистых нефтей имеют меньшую плотность, чем из нефтей со значительным содержанием аренов. С ростом температуры плотность фракций повышается. Плотность нефтяных фракций зависит от давления. Эта зависимость выражена для дистиллятных фракций более четко, чем для остаточных. До температуры 360 °С изменение давления от 0,1 до 10 МПа приводит к увеличению плотности прямогонных нефтяных остатков не более чем на 2,5 %.

Молекулярная масса. Используется для расчета ряда других показателей, для анализа группового состава нефтяных фракций. Нефть и нефтяные фракции состоят из соединений с разной молекулярной массой, поэтому молекулярная масса нефти и нефтяных фракций есть усредненная величина.

Молекулярная масса сырых нефтей колеблется в пределах от 220 до 300. Молекулярная масса нефтяных фракций увеличивается с повышением температуры кипения фракции. Молекулярную массу нефтяных остатков и их составных частей с большой достоверностью определить трудно, т.к. они склонны к структурообразованию и образованию устойчивых надмолекулярных структур. Молекулярные массы нефтей и нефтяных фракций определяют традиционными методами (осмометрия, вязкость, термогравиметрия).

Динамическая вязкость. Динамическая вязкость (Па·с) нефтей и нефтяных фракций связана с химическим составом и определяется силами межмолекулярного взаимодействия, с увеличением которых вязкость повышается. Наименьшей вязкостью обладают алканы, наибольшей – циклоалканы. С увеличением числа циклов в молекуле вязкость и крутизна вязкостно-температурной кривой повышаются. Увеличение числа боковых цепей в молекулах ухудшает вязкостно-температурные свойства углево-

дородов. Вязкость нефтяных фракций зависит от давления, повышаясь с его увеличением. При очень высоких давлениях масла приобретают пластичные свойства.

Теплопроводность. Теплопроводность (Вт/(м·К)) нефти и ее фракций зависит от ее химического состава, температуры, давления. При одинаковом числе углеродных атомов наименьшей теплопроводностью обладают алканы, наибольшей – арены. В гомологическом ряду углеводородов теплопроводность может увеличиваться, уменьшаться или оставаться почти без изменений в зависимости от ряда.

С ростом молекулярной массы теплопроводность алканов увеличивается. Теплопроводность нормальных алканов выше, чем разветвленных. С увеличением температуры теплопроводность алканов уменьшается, но до определенного предела. Так, до 360 °С теплопроводность нонана падает, а далее возрастает. С увеличением давления теплопроводность нефтяных фракций повышается, причем низкие давления влияют больше, чем высокие. Теплопроводность выше для высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей и ниже для нефтей нафтенового основания.

Теплоемкость нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы массы (объема, моля) продукта на один градус. При повышении температуры теплоемкость повышается, а с увеличением плотности и утяжеления фракционного состава – понижается. Теплоемкость у алканов выше, чем у аренов. С разветвлением цепи теплоемкость уменьшается. Для жидких нефтяных фракций разность между C_p и C_v незначительна, а для паров эта разность равна R .

Теплота испарения. Определяется усредненной температурой, поскольку нефтяные фракции представляют собой непрерывно кипящие жидкости. С утяжелением фракций теплота испарения падает. В гомологическом ряду с ростом молекулярной массы и с разветвлением цепи молекулы теплота испарения уменьшается. Теплота испарения алканов меньше теплоты испарения аренов с той же молекулярной массой. Теплота испарения нефтяных фракций связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому ее можно определить как энергию, которую необходимо сообщить молекулам продукта в единице его количества для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в объеме жидкости и переноса их в паровую фазу. Для алканов с ростом длины цепи мольная энергия межмолекулярного взаимодействия в точке испарения увеличивается, а удельная массовая энергия уменьшается.

Энтальпия H . Для нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы количества нефтепродуктов от исходной до заданной температуры.

Температурные свойства нефти и ее фракций имеют важное эксплуатационное значение. Температура вспышки характеризует пожароопасные свойства нефтепродуктов и зависит от давления паров, понижаясь с

его повышением. Температура самовоспламенения всегда выше, чем температура вспышки и воспламенения. Наиболее низкую температуру самовоспламенения имеют нормальные алканы. Разветвленные алканы и арены самовоспламеняются при более высокой температуре. Низкотемпературные свойства нефтяных фракций имеют важное значение при их использовании. При понижении температуры нефтепродукты теряют подвижность из-за выделения надмолекулярных структур алканов и образования структурного каркаса, а также из-за повышения структурной вязкости. С понижением температуры из нефти выделяется вода в виде кристаллов льда. Температура помутнения и начала кристаллизации соответствует такой температуре, при которой из нефтяной фракции выделяются растворенная вода, парафины, бензол, видимые невооруженным взглядом.

Оптическая активность. Нефти в основном вращают плоскость поляризации вправо. Однако есть и левовращающиеся нефти. Оптическая активность углеводородов нефтей падает в ряду: циклоалканы полициклические – циклоалкано-арены – арены полициклические – арены моноциклические – алканы.

Электрические свойства. Диэлектрическая проницаемость нефтей различна. Она зависит от состава и степени дисперсности нефти, температуры, давления, частоты электрического поля, а также предварительной термической обработки. Алканы обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью, она повышается при переходе к аренам. Диэлектрическая проницаемость нефтяных фракций увеличивается с повышением их температуры кипения.

Нефтяные остатки содержат много гетероатомных полярных компонентов, поэтому диэлектрическая проницаемость их выше, чем у дистиллятных фракций, и увеличивается с повышением в них содержания смолисто-асфальтеновых веществ. Нефть и ее фракции являются диэлектриками, они легко электролизуются при перекачке, перемешивании, заполнении резервуаров. Возникший электрический заряд накапливается на границе раздела фаз. Явление электризации необходимо учитывать при работе с топливными фракциями, так как при разрядах электрического заряда возможны взрыв или воспламенение паровоздушной смеси над топливом.

Удельная электропроводность нефтяных фракций изменяется в широких пределах. Масляные фракции находятся между диэлектриками и полупроводниками. Масла также способны электризоваться [20].

2.9. Нефтяные дисперсные системы

Нефть – это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов [20].

Поведение нефтей в большой степени определяется их состоянием – молекулярным или дисперсным. Нефтяная дисперсная система (НДС) имеет оптимальную структуру, которая соответствует экстремумам в изменении ее физико-химических и эксплуатационных свойств. Переход в экстремальное состояние сопровождается изменением состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки структурных единиц при соответствующем изменении межфазной энергии и поверхности раздела фаз. Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям, которые проявляются при исследовании ряда физико-химических свойств системы, в том числе и спектральных.

В сложных по составу многокомпонентных нефтяных системах происходят коллективные взаимодействия молекул. Структурным элементом нефтяных дисперсных систем принят термин «сложная структурная единица». Структурная единица представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе сложной структурной единицы различают внутреннюю область (или ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро.

Внутренняя область сложных структурных единиц представлена соответственно кристаллитом, ассоциатом или пузырьком газовой фазы. Кристаллиты карбенов, карбоидов являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов. Ядро структурной единицы асфальтенов образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности.

Надмолекулярная структура асфальтенов состоит из 5–6 слоев полиядерных двумерных пластин общей толщиной 1,6–2,0 нм. Ассоциат и пузырек газовой фазы – лабильные образования, состав и размеры которых изменяются обратимо под воздействием внешних факторов. При смешении чистых компонентов происходит распад ассоциатов, характерных для данных компонентов, и образование новых, свойственных уже данной смеси. Алканоциклоалканы и арены входят в состав образуемого ими ассоциата в соотношении 1/2.

В достаточно разбавленных асфальтеносодержащих системах размеры основной части диспергированных асфальтенов (70 %) колеблются в интервале 0,1–1 мкм. Коллоидная структура битумов состоит из набора

частиц квазисферической формы с размерами от 2,3–3,0 до 20–40 нм. Число частиц наименьшего размера на 4–6 порядков превышает число частиц больших размеров, что дает основание считать частицы с размерами 2,3–3,0 нм основными структурными элементами коллоидной структуры битумов.

Формирование сольватных слоев определенной толщины и строения вокруг надмолекулярных структур оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем. Межфазная граница становится неустойчивой при натяжении порядка 10^{-1} дин/см. Для нефтяных систем неустойчивость межфазной границы структурных единиц возрастает из-за воздействия следующих факторов:

1. Отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов. В зависимости от строения, длины цепи гомологи имеют различное поверхностное натяжение. Обладающие большей подвижностью и меньшим значением поверхностного натяжения гомологи концентрируются в межфазной области и облегчают процесс диспергирования при нагреве или действии механических напряжений.

2. Наличие в смеси естественных, а также введенных извне в систему ПАВ приводит к их сольубилизации структурными единицами.

3. Обогащение межфазного слоя низкомолекулярным компонентом происходит из-за влияния искривления граничной поверхности раздела фаз.

Межфазная граница в нефтяных системах может быть двух типов: непроницаемой по отношению к ряду растворителей (кристаллиты карбенов и карбоидов) и частично проницаемой (ассоциаты). В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к кристаллиту, и граничный (поверхностный) слой, включающий в себя адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от объемного слоя. В нефтяных смесях с дисперсной фазой в виде ассоциатов следует считать, что сольватный слой на границе раздела фаз возникает как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии ее компонентов, что обусловлено их различной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Образование межфазных слоев в асфальтеносодержащих системах определяется природой и адсорбционными свойствами асфальтенов. Все асфальтены обладают низкой адсорбционной активностью по отношению к алканам. С увеличением степени ароматичности асфальтенов повышается их адсорбционная способность к аренам и гетероциклическим соединениям. Теплота сорбции аренов асфальтенами вторичного происхождения значительно превышает соответствующую величину для нативных асфальтенов.

Поверхность асфальтенов независимо от их природы энергетически неоднородна, мозаична. В отличие от поверхности асфальтенов вторич-

ного происхождения, характеризующейся преобладанием лиофобных участков, поверхность нативных асфальтенов менее лиофобна, что существенно влияет на структуру образуемых вокруг асфальтеновых частиц сольватных слоев. Толщина поверхностного слоя в битумах может меняться от 10 до 15 мкм при увеличении их прочности.

Характеристики поверхностного слоя в битумах зависят от полярности образующих его компонентов. Асфальтены из битумов переходят в адсорбционный слой, что приводит к изменению его свойств и поверхностных слоев, прилегающих к адсорбционному. Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приводится в табл. 2.23.

Т а б л и ц а 2 . 2 3

Типы нефтяных дисперсных систем (НДС)

Агрегатное состояние дисперсной фазы		Тип дисперсных систем	Примеры
дисперсионной фазы	дисперсионной среды		
Газ	Газ	Гомофазные системы	Природные, попутные газы
Жидкость	Газ	Аэрозоль	Взвесь в воздухе капель бензола, фенола
Твердое	Газ	Аэрозоль	Дымовые газы из труб
Газ	Жидкость	Газовая эмульсия	Жидкие НДС, подвергаемые нагреванию или барботажу
Жидкость	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Вода в нефти, нефть в воде, масла, топлива
Твердое	Жидкость	Золи, суспензии, гели	Нефтяные остатки
Газ	Твердое тело	Отвержденные пены	Нефтяной кокс, технический углерод
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Нефтяной кокс
Твердое тело	Твердое тело	Твердые НДС	Смесь углерода, анизотропной структуры и изотропной структуры в нефтяных коксах

Наиболее распространены в практике нефтепереработки дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Наименьшим временем жизни характеризуется газовая эмульсия, неустойчивость которой связана с достижением критических значений толщины сольватных слоев. Ассоциаты различного строения являются структурными элементами алканосодержащих дисперсий, топливных и масляных фракций, нефтяных остатков. Наибольшее значение имеют алканосодержащие дисперсии.

Высокомолекулярные нормальные алканы в обычных условиях, начиная с гексадекана и выше, представляют собой твердые вещества.

По мере понижения температуры из нефти выделяются кристаллы алкана. Благодаря действию адсорбционных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг надмолекулярных структур и образует сольватные оболочки различной толщины. Сцепление кристаллов приводит к возникновению пространственной гелеобразной структуры, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды, при этом система в целом приобретает структурную прочность. Установлено стабилизирующее действие смолисто-асфальтеновых веществ на устойчивость дисперсий алканов.

Первыми подверглись изучению остаточных фракций нефти – битумы как коллоидно-дисперсные системы. Коллоидную природу битумов установил в 1923 г. Неллештейн, который наблюдал эффект Тиндаля – броуновское движение суспендированных частиц в бензольных растворах битумов. На битумных частицах обнаружен электрический заряд. Масляные фракции являются дисперсными системами аренов в циклоалкановых дисперсионных средах, причем в маслах различного уровня вязкости (дистиллятных, остаточных, компаундированных) образуются ассоциаты различного строения. Арены в растворах образуют ассоциаты, состав и устойчивость которых зависят от химического строения взаимодействующих молекул, а бензольное кольцо является специфическим центром межмолекулярного взаимодействия. Работавшее масло – ультрагрубодисперсная система, особая сложность которой состоит в том, что она содержит одновременно частицы в твердом, жидком и газообразном состояниях, а жидкие и газообразные примеси могут периодически по мере изменения внешних условий переходить из растворимого состояния в нерастворимое и обратно.

Коллоидно-химические процессы образования эмульсий в многокомпонентных нефтяных системах с ограниченно растворяющимися компонентами мало изучены. Самопроизвольно образующиеся обратимые эмульсии существуют в определенном интервале концентраций и температур, вне которого они разрушаются с образованием двух макрофаз или являются гомогенной системой. Дистиллятное нефтяное сырье, подвергаемое очистке селективными растворителями, в предкритической области следует рассматривать как жидкую эмульсию, нарушение агрегативной устойчивости – разделение на рафинатный и экстрактный растворы – происходит при критической температуре.

2.10. Выделение и разделение нефтяных компонентов

Для разделения и выделения нефтяных компонентов используются различные физические и в меньшей степени химические методы [20]. Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов. Физические методы основаны на различии их

концентраций в сосуществующих фазах – достигаются благодаря сообщению системе энергии (это простые физические методы разделения). Сложные физические методы разделения основаны на применении дополнительных разделяющих агентов (селективных растворителей, адсорбентов – твердых веществ, концентрирующих на своей поверхности молекулы и ионы других веществ), которые увеличивают различие составов фаз. Жидкие компоненты смеси обладают разной способностью к испарению. При нагревании нефти первым испаряется самый легколетучий компонент. Это приводит к изменению состава как пара, так и жидкости.

Перегонка и ректификация. Перегонка нефтяных фракций основана на различии между составом пара и жидкости. Одним из видов перегонки является перегонка в равновесии, которая основана на том, что испаряют часть жидкости, оставляя пар в соприкосновении с жидкой смесью, а затем его конденсируют. Ректификация или фракционированная перегонка представляет собой последовательные процессы испарения и конденсации, которые протекают в ректификационных колоннах. Используются различные виды перегонки и ректификации при атмосферном давлении и под вакуумом. Ректификация применяется для разделения нефти на фракции и для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновой фракции. При этом используется ректификация при различных давлениях – для разделения узко кипящих алкано-циклоалкановых фракций.

Ректификация при пониженном давлении эффективна для отделения цикло-алканов от n-алканов, моно- и диметилалканов, особенно в сочетании с последующей азеотропной ректификацией. Вакуумная перегонка и ректификация применяются для выделения из нефти керосино-газойлевых фракций 200–300 °С. Выделение высококипящих масляных фракций проводят с помощью молекулярной дистилляции. Процесс протекает в глубоком вакууме при остаточном давлении < 0,1 Па и при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации (10–30 мм), меньшем, чем длина свободного пробега молекул. Используется также перегонка с водяным паром. Используется азеотропная ректификация. Полярные растворители образуют азеотропные смеси (смеси, у которых состав пара и жидкости одинаков) с насыщенными углеводородами и в результате повышают их летучесть по отношению к аренам. Азеотропная ректификация позволяет разделять и смеси аренов.

Образование азеотропа (неразделяемой смеси) тем более вероятно, чем более неидеальна система углеводород-растворитель и чем ближе давления насыщенного пара компонентов. Степень неидеальности систем, состоящих из полярного растворителя и углеводородов различных гомологических рядов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекулах), изменяется в следующем ряду углеводородов: алканы > циклоалканы > алкены > алкадиены > алкины > алкилбензолы > алкилнафталины. В этой же последовательности при переходе от алканов к аренам возрастают

значения силовых полей и параметров растворимости молекул углеводородов, а также силы притяжения к молекулам полярных растворителей. Азеотропная ректификация с метанолом используется для выделения аренов C_8 из соответствующей фракции катализата риформинга. В табл. 2.24 представлены углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти.

Т а б л и ц а 2 . 2 4

Характеристики углеводородных фракций,
выделяемых при перегонке нефти

Фракции	Плотность, г/см ³	Диапазон температур кипения, °С	Массовая доля из нефти Западной Сибири, %	Области применения
Газовая C_1-C_5	–	160–30	1–2	Топливо, получение H_2
Бензин C_5-C_{12}	0,7–0,78	35–180	18	Моторное топливо
Керосин $C_{10}-C_{16}$	0,75–0,84	160–250	18	Топливо, растворитель
Дизельное топливо $C_{12}-C_{18}$	0,8–0,86	200–360	20	Топливо
Нефтяные масла C_{16} и выше	0,85 и выше	350–600	22	Смазка, электроизоляция, консервация механизмов
Парафин $C_{20}-C_{25}$	0,88–0,92	40–65 (плавление)	22	Пропитка бумаги, дерева, ткани, изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон C_{35} и выше	0,95–1,0	Вязкая масса	20	Для получения смазок, битума и нефтяного кокса

Экстракция и экстрактивная ректификация. Экстракция применяется для разделения углеводородов нефти, различающихся значениями силовых полей молекул. Экстрагенты характеризуются тремя параметрами: групповой избирательностью, избирательностью по молекулярным массам и растворяющей способностью. Хороший экстрагент должен сочетать высокие групповую избирательность и растворяющую способность при низкой избирательности по молекулярным массам. Последнее особенно важно при экстрагировании углеводородов из широких нефтяных фракций.

Экстракция используется в нефтепереработке и нефтехимии. Этим методом выделяют бензол, толуол, ксилолы из катализаторов риформинга бензиновых фракций, проводят очистку масляных фракций, деароматизацию реактивных топлив, выделения сульфидов.

Адсорбционная хроматография. Это основной метод отделения аренов от алканов и циклоалканов, разделения моно- и полициклических углеводородов. Используется жидкостная колоночная хроматография. Используя в качестве адсорбента силикагель, метод используется для удаления аренов из бензиновой и керосиновой фракций, а также для масляных фракций и гудронов. В качестве растворителей и десорбентов используются петролейный эфир или изопентан, гептан, изооктан, а смолы десорбируют метилэтилкетон или ацетоном.

Для разделения бензина и газойлевой фракции нефти используются полярные и неполярные адсорбенты – силикагель, Al_2O_3 , MgO , активный уголь. Снижение сорбируемости углеводородов на силикагеле происходит в ряду: поли- и бициклические арены > арены с одним ароматическим кольцом >> циклоалканы и алканы. Адсорбируемость нормальных алканов уменьшается с увеличением в молекуле числа атомов углерода; циклопентан и алкилциклопентаны сорбируются более прочно, чем циклогексан и алкилцикло-гексаны; нормальные алканы сорбируются более прочно, чем разветвленные.

Термодиффузия. Сущность ее состоит в том, что при наличии температурного градиента и смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает градиент концентраций. Явление было открыто Людвигом в 1856 г. Клаузиус и Диккель в 1938 г. изобрели термодиффузионную колонну, и метод стал использоваться для разделения газовых и жидких смесей, в том числе нефтяных фракций. Процесс термодиффузионного разделения протекает в соответствии со следующими закономерностями:

а) к холодной стенке движется углеводород с наибольшим числом углеродных атомов и с наибольшей температурой кипения;

б) при одинаковой температуре кипения к холодной стенке направляется компонент с наименьшим молярным объемом;

в) при одинаковых молярных объемах и температурах кипения к холодной стенке движется компонент с наименьшей поверхностью.

Термодиффузия позволяет разделять смеси алкано-циклоалканов, дифференцировать молекулы углеводородов по числу циклов.

Диффузия через мембраны. Разделение нефтяных смесей основано на различии в форме молекул разделяемых компонентов и их растворимости в материале полимерной мембраны. Чем меньше поперечное сечение молекул, тем выше скорость диффузии. На различии растворимостей углеводородов в материале мембраны основано разделение алканов и аренов. Мембрана может быть изготовлена из винилиденфторида. Роль пластификаторов полимерной пленки могут выполнять такие селективные

растворители как диметилформаид или диметилсульфоксид. Скорость диффузии обратно пропорциональна толщине мембраны, поэтому для обеспечения высокой производительности используют тонкие пленки (0,01–0,1 мм), толщина которых определяется механической прочностью материала. Для разделения углеводородных смесей используются и жидкие мембраны, образованные водными растворами ПАВ. Арены избирательно проникают через пленку и концентрируются в растворителе, а насыщенные углеводороды остаются в водной эмульсии.

Кристаллизация и экстрактивная кристаллизация. Применяется для выделения из нефтяных фракций индивидуальных углеводородов или групп углеводородов (например, нормальных алканов), имеющих наиболее высокие температуры кристаллизации. Температура кристаллизации зависит от размеров молекул и, в большей степени, от симметрии молекул углеводородов. Так, температура кристаллизации нормальных алканов повышается с увеличением их молекулярной массы и, начиная с гептодекана ($t_{кр}=22,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) – это твердые вещества при комнатной температуре.

При выделении индивидуальных углеводородов используется и экстрактивная кристаллизация. В основном экстрактивная кристаллизация используется для депарафинизации масляных фракций. Растворитель выполняет несколько функций: экстрагирует низкоплавкие компоненты смеси, обеспечивает существование жидкой фазы при температуре ниже температуры кристаллизации, снижает вязкость маточного раствора, что позволяет полнее удалить жидкую фазу. Растворитель должен быть селективным, то есть должен иметь низкую растворяющую способность по отношению к алканам и высокую – к остальным компонентам масляной фракции. В качестве растворителей используют смеси кетонов (метилэтилкетона и ацетона) с аренами, например толуолом, добавление которого повышает растворимость масляных компонентов и выход очищенного масла. Более высокую селективность обеспечивает смесь пропилен с ацетоном.

Образование аддуктов и комплексов. Существуют три типа молекулярных соединений:

1-й – комплексы образуются в результате притяжения молекул, например, твердые молекулярные соединения пикриновой кислоты с некоторыми ароматическими углеводородами;

2-й – комплексы туннельного типа с полостями в кристаллической решетке в виде каналов, например, комплексы мочевины с нормальными алканами;

3-й – клатратные соединения с полостями в кристаллической решетке в виде клеток, например, твердые молекулярные соединения с бензолом, образуемые комплексом цианида никеля с аммиаком $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$.

Для образования молекулярных соединений 1-го типа важна химическая природа взаимодействующих молекул, возможность сильного электронного донорно-акцепторного взаимодействия между ними. При

образовании комплексов 2-го и 3-го типов, называемых соединениями включения, важна природа каркаса, образуемого молекулами «хозяина», а также размеры и форма молекул включаемого компонента – «гостя».

Известно, что пикриновая кислота образует твердые комплексы с нафталиновыми и другими конденсированными углеводородами. Таким способом (пикратным методом) из румынской нефти были выделены нафталин и 2-метилнафталин. Пикратным методом из грозненской нефти были выделены 2-метилнафталин, 1,2,7-триметилнафталин и 1, 2, 5, 6-тетраметилнафталин. Комплексы нафталиновых углеводородов с пикриновой кислотой образуются при нагревании и выделяются вымораживанием.

Углеводороды фенантренового ряда были выделены из нефтяных фракций в виде аддуктов с малеиновым ангидридом. В присутствии антраценов образуются смеси аддуктов обоих типов углеводородов. Но выход аддуктов с малеиновым ангидридом составляет всего 20–40 %.

Ряд гомологов бензола образует стабильные комплексы с гексафторбензолом. Изомеры ксилола разделяются кристаллизацией в присутствии гексафторбензола, образующего наиболее стабильный комплекс с м-ксилолом. Выделение м-ксилола из смеси аренов C_8 возможно с использованием комплексообразования с борфтористоводородной кислотой $H[BF_4]$.

Для образования комплексов с аренами могут использоваться и неорганические акцепторы, например, $AlCl_3$ или $AlBr_3$. Алканы и их производные образуют клатратные соединения с мочевиной, а изоалканы, циклоалканы и алканы $> C_{16}$ – с тиомочевиной. Бензол, тиофен, фуран, пиррол, анилин, фенол образуют клатраты с цианидаминам никеля (диаметр клетки 0,72 нм).

Наибольшее значение для разделения углеводородов и анализа нефтяных фракций имеет комплексообразование с мочевиной и тиомочевиной. Мочевина применяется для выделения ундекана из фракции 177–200 °С, нормальных алканов C_{13} – C_{17} из деароматизированной фракции 230–300 °С, из масляной фракции нефти Понка. Изучалась структура комплексов нормальных алканов с мочевиной. Водородные связи соединяют молекулы мочевины в спирали, образующие стенки гексагональных каналов, в центре которых располагаются молекулы углеводородов. Образование комплекса сопровождается изменением кристаллической структуры с тетрагональной в гексагональную, при этом происходит укорочение одной из водородных $N-H \dots O$.

Потенциальная энергия клатратной системы понижается по сравнению с исходным состоянием, плотность упаковки в клатратах выше: так, объем ячейки $12CO(NH_2)_2 \cdot C_{16}H_{34}$ составляет 1,29 нм³, а суммарный объем соответствующего числа исходных молекул в кристаллах – 1,322 нм³. Гостевая структура – молекулы нормальных алканов в клатратах мочевины имеют конфигурацию вытянутого плоского зигзага.

Чем больше углеродных атомов содержится в молекуле алкана, тем стабильнее комплекс. При удлинении молекул нормальных алканов (после C_{14}) стабильность клатратов продолжает возрастать, и температура их разложения может превышать температуру плавления обоих компонентов.

Комплексообразование ускоряется в присутствии растворителей-активаторов – воды, низших спиртов, кетонов, нитроалканов, нитрилов. Разделение углеводородов долинской нефти производится методами комплексообразования с мочевиной и тиомочевиной. При обработке мочевиной происходит депарафинизация всех фракций нефти, как керосино-газойлевых, так и масляных. Комплексообразованием со смесью равных количеств мочевины и тиомочевины из сырой долинской нефти были выделены твердые углеводороды. Массовое содержание выделенных нормальных алканов составляет 92,1 %. С тиомочевиной комплекс образуют преимущественно цикло- и изоалканы, их суммарная массовая доля в выделенном образце составляет 67,4 %.

С помощью тиокарбамидного метода из фракции 200–500 °С выделялись как регулярные изопреноиды C_{13} – C_{40} , так и нерегулярные углеводороды C_{20} – C_{40} , например, 2, 6, 10, 15-тетраметил или 2, 6, 10, 15, 19-пентаметилалканы. С помощью тиомочевины из нефти удаляется адамантан. Наличие в удаляемых из нефти углеводородах одной этильной, винильной или этилиденовой группы понижает устойчивость комплексов с тиомочевиной.

2.11. Методы выделения и разделения неуглеводородных компонентов

Наиболее сернистые нефти сосредоточены на Ближнем Востоке и в Латинской Америке [20]. В России это нефти Башкирии. Все сернистые и высокосернистые нефти одновременно и высокосмолистые. По мере увеличения содержания серы наблюдается рост коксуемости, плотности нефти, содержания металлов (особенно ванадия и никеля). Переработка этих нефтей из-за необходимости обессеривания связана со значительными затратами, большим расходом водорода. Смолисто-асфальтеновые вещества в сернистых и высокосернистых нефтях скорее других компонентов подвержены коксованию и отлагаются на внутренней поверхности труб печного и теплообменного оборудования. Смолисто-асфальтеновые вещества, оставаясь в нефтепродуктах, ухудшают их эксплуатационные свойства, вызывая нагары в камерах сгорания и пригар поршневых колец, закупорку топливпроводов, фильтров и форсунок ДВС.

При наличии асфальтенов в нефти скорость гидрирования снижается в 2–4 раза, многократно увеличивается скорость дезактивации катализатора, усложняется оформление процессов. Наличие в нефти тяжелых металлов

(ванадия) и остатков натриевых солей ведет к быстрому и необратимому выходу из строя катализаторов в результате закупорки устьев пор.

Методы выделения из нефтяных фракций сероорганических соединений основаны на регулировании межмолекулярных взаимодействий (перегонка, ректификация, экстракция, адсорбционная хроматография, солеобразование и комплексообразование). В качестве экстрагентов используется анилин, сернистый ангидрид, фурфуроловый спирт, уксусный ангидрид. Однако эти экстрагенты недостаточно селективны по отношению к серосодержащим соединениям. Высокой селективностью обладает процесс сернокислотной экстракции сульфидов, позволяющий получать одновременно сульфиды и очищенные нефтяные фракции. Серная кислота играет роль не сульфирующего или окисляющего агента, а селективного растворителя нефтяных сульфатов. Сернокислотной экстракцией извлекается 90–95 % сульфидов.

Адсорбционная хроматография позволяет отделить более полярные гетероатомные соединения и арены от менее полярных алканов и циклоалканов, осуществить первичное концентрирование сероорганических соединений нефтяных фракций. Хроматографическое разделение нефтяных фракций осуществляется в адсорбционных колонках, заполненных силикагелем или Al_2O_3 , при соотношении объемов адсорбента и фракции от 10:1 до 1:10. Возможность разделения обусловлена различием энергии адсорбции, например на Al_2O_3 : алканов – 0,084; аренов – 0,25–0,50; сульфидов – 3,18–5,53; эфиров – 7,41; кетонов – 14; сульфоксидов – 16,7; ароматических аминов – 18,4; фенолов – 31; ароматических кислот – 79,6 кДж/моль.

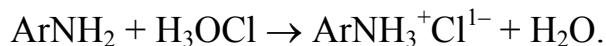
Гетероатомные соединения десорбируют однократной или последовательной промывкой бензолом, CH_3OH , ацетоном, CH_3COOH или смесью десорбентов. Сульфиды количественно выделяются хроматографически из смесей с углеводородами и другими гетероатомными соединениями после их селективного превращения в сульфоксиды или сульфоны.

Идентификация индивидуальных сероорганических соединений нефтяных фракций возможна с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ). В узких фракциях бензина ромашкинской нефти с помощью ГЖХ было идентифицировано 19 сероорганических соединений – тиолы, тиофен, метил-, этил- и диметилтиофены, сульфиды с температурами кипения от 34,7 до 136,7 °С.

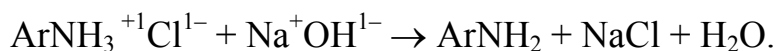
Нефтяные сульфиды легких фракций нефти могут быть выделены, очищены и разделены с помощью комплексообразования. Так, комплексообразованием с $TiCl_4$ из фракции 140–240 °С нефти Западной Сибири выделены циклические сульфиды без заместителей в α -положении, тиофены и некоторые арены.

Выделение и разделение азотсодержащих соединений осуществляется с помощью методов, основанных на межмолекулярных взаимодействиях.

Азотсодержащие соединения делятся на нейтральные и основные. Они содержатся в нефтях в значительно меньших количествах, чем серосодержащие соединения, поэтому выделять их из нефтей сложнее. Экстракция азотсодержащих соединений основана на их свойстве реагировать с разбавленными кислотами, давая соли:



При взаимодействии со щелочью регенерируется исходное состояние:



Производные пиридина и анилина извлекаются из фракции 150–180 °С обработкой 1Н раствором HCl при отношении сырья к кислоте 3:1 и 50 °С в течение 0,5 часа. При хроматографическом разделении нефтяных фракций азотсодержащие соединения элюируются в смеси с аренами и десорбируются в составе адсорбционных смол вместе с серо- и кислородсодержащими соединениями. Азотсодержащие соединения нейтрального и основного характера выделяются совместно. Хроматографией на силикагеле были получены 72–87 % концентраты азотсодержащих соединений.

В фенольных экстрактах фракции 350–450 °С волгоуральских нефтей были обнаружены алкикарбазолы с 2–4 метильными или этильными заместителями. Азотсодержащие соединения нефтей за счет неподеленных пар электронов азота способны образовывать донорно-акцепторные связи и комплексные соединения с галогенами, солями металлов: ртути, Zn, Sn, Cr (III), Co (II) и др., с карбонилами железа. Для предварительной очистки нефтей от азотсодержащих соединений эффективен метод комплексообразования с TiCl_4 .

Кислородсодержащие соединения (КСС). Проблема выделения КСС из нефтяных фракций наиболее полно разработана для соединений кислого характера (кислот, фенолов), но недостаточно – для нейтральных соединений (пероксидов, спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов и полигетероатомных соединений). Нейтральные соединения выделяются из смеси с углеводородами хроматографически, однако с КСС попадают и серо- и азотсодержащие соединения.

Нефтяные кислоты и фенолы. Нефтяные кислоты представляют собой соединения алифатического, алициклического, ароматического и смешанного строения, различающиеся молекулярными массами и химической активностью. В промышленности для очистки топливных фракций нефти применяется щелочное выделение кислот. Нефтяные кислоты выделяются также омылением, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом. Из тяжелых фракций нефти с пределами перегонки 300–400 °С кислоты выделяются обработкой TiCl_4 в среде инертного сухого газа. Фе-

нольные экстракты выделяются из нефтей 2 %-м раствором КОН в 50 %-м этаноле.

Нейтральные соединения и кислоты отделяли хроматографически на силикагеле. Нейтральные кислородсодержащие соединения (НКСС) нефтей, особенно высококипящих фракций, не обладают четко выраженными различиями химической активности, поэтому существующие методы их выделения и разделения трудоемки и многостадийны.

Для выделения НКСС и средне- и высокосернистых фракций предпочтительно используется сернокислотная экстракция 86 %-й H_2SO_4 при объемном соотношении фаз кислота: сырье от 1:10 до 1:5. Обработкой $TiCl_4$ фракции 300–350 °С, 300–400 °С смеси тюменских нефтей получают концентрат кислот, кетонов, спиртов и гетероатомных соединений других классов с выходом до 2 % от сырья.

Выделение смолисто-асфальтовых веществ (САВ). САВ-гетероатомные соединения (высокомолекулярные), включающие нефтяные смолы и асфальтены. Смолы – темноокрашенные, различающиеся по консистенции (от пластичной до твердой), молекулярной массе, содержанию микроэлементов и гетероатомов вещества.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, представляющие собой твердые продукты от черно-бурого до черного цвета. Существующие методы выделения САВ из нефтей и нефтепродуктов делятся на сольвентные, адсорбционные, термokatалитические и химические.

Сольвентные методы. Эти методы часто применяются для выделения смолисто-асфальтовых веществ из нефти, предусматривают разделение тяжелых нефтяных остатков на асфальтены и мальтены. Они основаны на том, что в присутствии избытка низкомолекулярных алканов или других осадителей, по отношению к которым асфальтены лиофобны, они коагулируют, увлекая с собой в виде сольватных слоев надмолекулярных структур некоторую часть смолистых продуктов.

Трудность сольвентного метода выделения заключается в том, что асфальтены приходится выделять из многокомпонентных систем, содержащих бесконечное разнообразие близких по химической природе веществ. Асфальтены образуют со смолами надмолекулярные структуры и совместно осаждаются. Четкость разделения их зависит от таких факторов, как подготовка образцов, природа растворителя, его количество, соотношение смол и асфальтенов в исходной фракции нефти, агрегативная устойчивость надмолекулярных структур, число ступеней экстракции или коагуляции, температуры.

Асфальтены в нефтях и нефтяных остатках находятся либо в коллоидно-диспергированном состоянии, либо образуют истинные растворы. Растворимость асфальтенов в сольвентах различной химической природы зависит от их молекулярной массы, плотности, конденсирован-

ности структуры. Эффективность выделения асфальтенов в значительной степени зависит от адсорбционных свойств асфальтенов.

Полнее отделяются асфальтены от смол у нефтей парафино-нафтенового основания, трудней – у нефтей ароматического основания. Легче и полнее отделяются асфальтены от смол из нефтяных остатков, полученных при первичной переработке нефти. Природа растворителя оказывает влияние на чистоту отделения асфальтенов, а также количество выделившихся смол и асфальтенов. Для углеводородных растворителей наблюдается зависимость количества и природы выделившегося остатка от длины цепи используемого углеводорода. Пропаном осаждается смесь асфальтенов, полярных аренов и цикло-алканоаренов. Пентан осаждает смесь асфальтенов и полярных соединений ароматического характера. Гептан осаждает преимущественно асфальтены.

Большое значение имеет также кратность отношения растворителя к навеске разделяемого продукта. Увеличение отношения растворитель:образец наиболее значительно только на начальной стадии от 1 до 25. Температура осаждения заметно сказывается на количестве и качестве осадка. Пропановая деасфальтизация – одна из основных стадий производства высоковязких остаточных масел. Осуществляется она при 70–80 °С, давлении 3,5 МПа с кратностью растворителя к сырью 8:1. Выход деасфальтизата составляет от 20 до 35 %. Но пропановая деасфальтизация менее селективна. Использование пропана с бутаном или бутана повысило селективность, и выход деасфальтизата составил 65–80 % на гудрон или 30–40 % на нефть. Образуется при этом также асфальт.

Деасфальтизация бензином более селективна, чем пропановая, осуществляется при меньших энергетических затратах и идет по непрерывной схеме. Выход деасфальтизата составляет 80–85 %. Основные продукты бензиновой деасфальтизации – деасфальтизаты, асфальтеновые концентраты (асфальтиты) и нефтяные смолы. Асфальтиты – ценное химическое сырье.

Адсорбционные методы. Обессмоливание гудронов производят адсорбционной очисткой движущимся адсорбентом. В качестве адсорбентов применяются гранулированная сажа, гранулированный шлам от производства алюминия, активные угли. Для глубокой деметаллизации и деасфальтизации нефтяное сырье рекомендуется пропускать через стационарный слой адсорбента при 200–500 °С и давлении 300 МПа и при 300–800 °С и давлении 0,2–3 МПа.

Термокаталитическая деасфальтизация. Метод предусматривает осаждение смолисто-асфальтеновых веществ под давлением в присутствии катализатора и водорода. При этом концентраты асфальтенов отделяются фильтрованием, центрифугированием или отстаиванием.

Химические методы. Эти методы основаны на обработке нефти и нефтепродуктов минеральными кислотами: HCl, хлорсульфоновой, HNO₃,

H_3PO_4 , H_2S , расплавами гидроксидов щелочных металлов, NH_4OH и др. Недостаток методов – высокая агрессивность реагентов, химическое взаимодействие со смолисто-асфальтовыми веществами и невозможность их повторного использования.

Смолисто-асфальтовые вещества выделяют также хлоридами металлов. Асфальтены активно комплексуются в углеводородной среде с хлоридами металлов, которые по эффективности осаждения располагаются в ряд: $TiBr_4 > TiCl_4 > SnBr_4 > SbCl_5 > SnCl_4 > FeCl_3 > SbCl_3$. При $20\text{ }^\circ C$ удается выделить до 100 % асфальтенов и 70 % смол. Асфальтены образуют устойчивые, нерастворимые в углеводородной среде комплексы. Комплексообразование протекает главным образом за счет основного азота, происходит с высокой скоростью и не зависит от температуры.

Асфальтены, нефтяные тяжелые остатки, битум подвергают дальнейшему разделению на низкомолекулярные вещества. На рис. 2.6, 2.7 и 2.8 представлены схемы разделения этих веществ.

Асфальтены

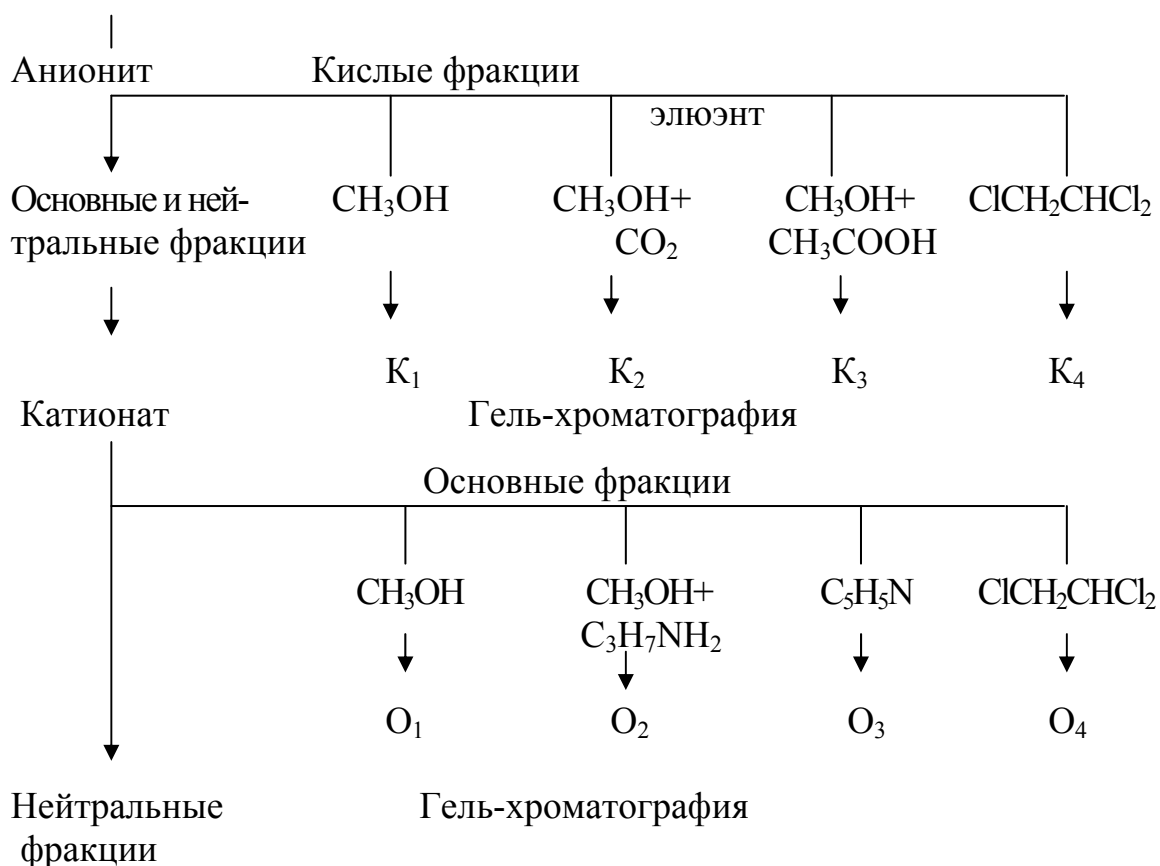


Рис. 2.6. Разделение асфальтенов на ионитах и адсорбентах [22]

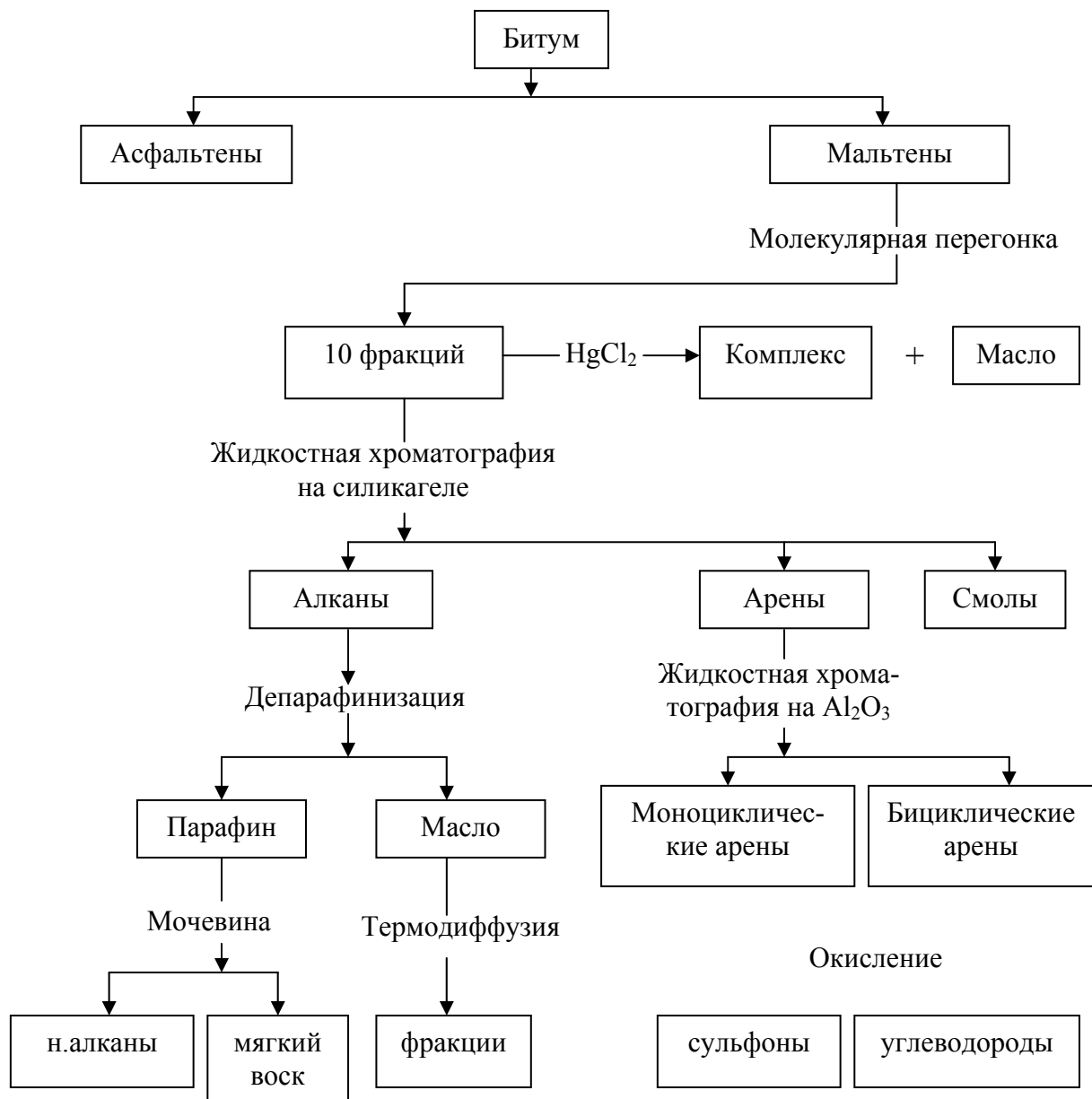
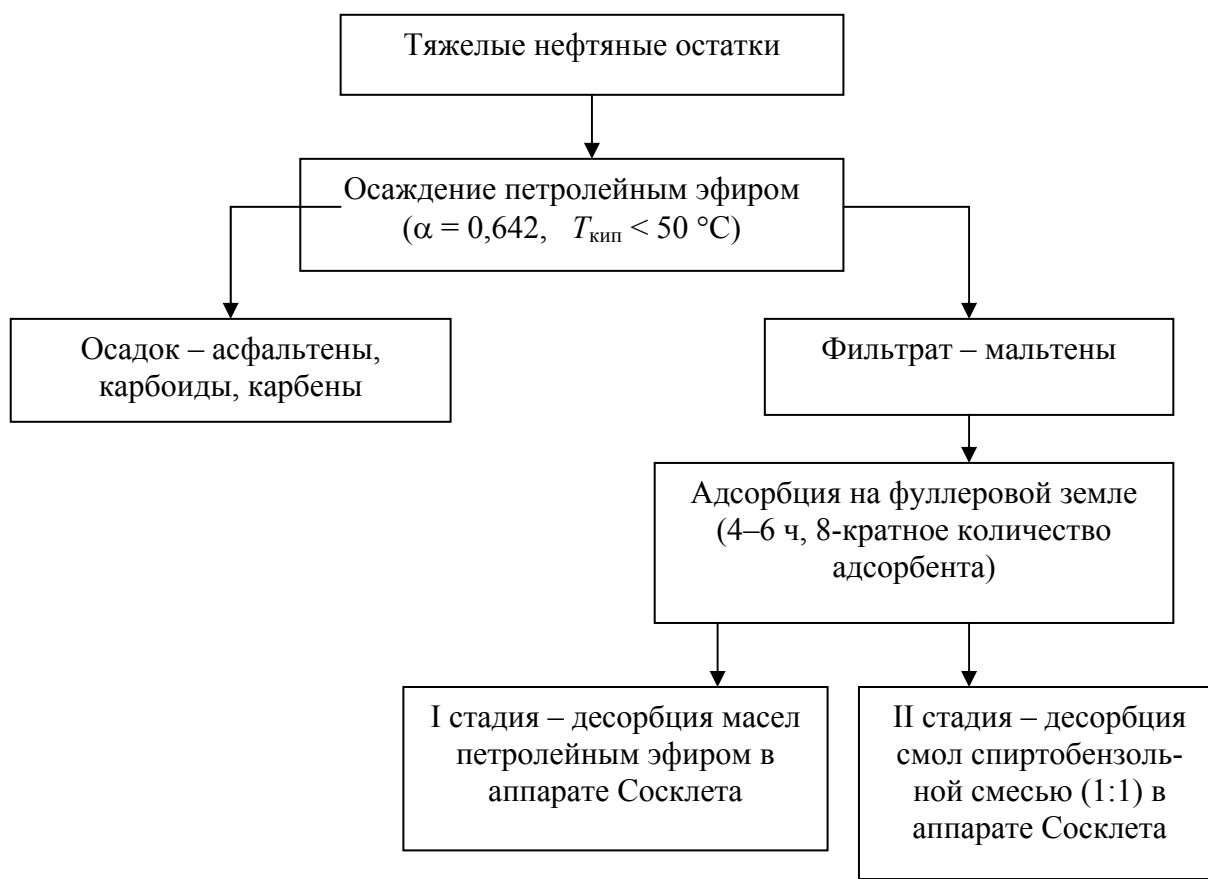


Рис.2.7. Разделение смолисто-асфальтовых веществ по О'Доннелу [20]



2.8. Разделение смолисто-асфальтеновых веществ по Маркуссону [20]

2.12. Жидкое топливо, получаемое из нефтей

Жидкое топливо, образующееся при перегонке нефти, в зависимости от температуры перегонки делится на следующие фракции: бензиновая (C_4 – C_{12}) с температурой перегонки до 200 – 225 °C; керосиновая (C_9 – C_{16}) с температурой перегонки 140 – 300 °C; дизельная (C_{15} – C_{25}) с температурой перегонки 190 – 350 °C; соляровая (C_{20} – C_{70}) – 300 – 400 °C; мазутная ($> C_{70}$) – свыше 350 °C [23]. Бензиновые, керосиновые, дизельные и соляровые фракции являются светлыми нефтепродуктами и называются дистиллятным топливом. Из дистиллятных фракций нефти получают также печное бытовое топливо (ТПБ).

Нефтяное дистиллятное топливо делится на следующие группы [23]:

- а) карбюраторное топливо;
- б) дизельное топливо;
- в) топливо для воздушно-реактивных двигателей;
- г) котельное топливо.

2.12.1. Карбюраторное топливо

Карбюраторное топливо – это все сорта топлив, предназначенных для двигателей с зажиганием от искры, а именно: авиационные бензины, автомобильные бензины, тракторный лигроин и тракторный керосин [23]. К карбюраторным топливам предъявляются следующие требования:

1) топливо должно обеспечивать работу двигателя на всех режимах без детонации. Главным показателем для всех карбюраторных топлив является октановое число (ОЧ), а для авиационных бензинов и сортность, характеризующая детонационную стойкость бензина при работе на богатых смесях. Для увеличения детонационной стойкости к авиабензинам и к некоторым автобензинам добавляется в определенном количестве антидетонатор – этиловая жидкость тетраэтилсвинец (ТЭС). Поэтому содержание тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ в граммах на 1 кг топлива нормируется и контролируется;

2) фракционный состав топлива должен обеспечивать легкий запуск двигателя и хорошую испаряемость горючего;

3) топливо не должно образовывать газовых пробок в топливоподающей системе авиационных и автомобильных двигателей;

4) топливо должно быть химически стабильным и не содержать смол. Химическая стабильность топлив характеризуется длительностью индукционного периода окисления и содержанием фактических смол. Для некоторых бензинов установлена предельная величина йодного числа. Для этилированных авиационных бензинов контролируется так называемый «период стабильности», который характеризует устойчивость добавленного к бензину $Pb(C_2H_5)_4$ в условиях ускоренного окисления;

5) топливо должно быть нейтральным, не вызывать коррозии деталей двигателя и не содержать активных сернистых соединений. Для карбюраторных топлив введены следующие показатели: кислотность, общее содержание серы, содержание водорастворимых кислот и щелочей;

6) авиационные топлива не должны застывать и выделять кристаллы при низких температурах (до $-60\text{ }^\circ\text{C}$). Выделение кристаллов углеводородов или воды очень опасно, так как это может вызвать засорение топливоподающей системы;

7) все карбюраторные топлива не должны содержать воды и механических примесей.

2.12.2. Дизельное топливо

Это топливо предназначено для быстроходных и тихоходных двигателей с воспламенением от сжатия. Для быстроходных двигателей этого типа применяется дистиллятное топливо широкого фракционного состава – керосино-газойлевые фракции. Дизельное топливо делится на две подгруппы: топливо дизельное автотракторное и топливо для быстроход-

ных дизелей [23]. Физико-химические свойства и фракционный состав должен обеспечивать следующие эксплуатационные требования:

1) топливо должно бесперебойно подаваться по топливоподающей системе – трубопроводам, фильтрам, насосам, форсункам. Для этого топливо должно обладать низкими температурами помутнения и застывания, не слишком высокой вязкостью и не содержать воды и твердых примесей;

2) топливо должно обеспечить хорошее смесеобразование в цилиндре двигателя, то есть в весьма малое время, порядка тысячных долей секунды, оно должно быть распылено и равномерно распределено в сжатом воздухе;

3) топливо должно иметь хорошие воспламенительные свойства, то есть низкую температуру воспламенения и малый период задержки воспламенения.

Топливо должно обеспечить плавное сгорание рабочей смеси. Эти качества топлива характеризуются цетановым числом (ЦЧ), величина которого в пределах 40–50 единиц и нормируется для всех сортов дистиллятного дизельного топлива. Цетановое число определяет задержку воспламенения топлива и процесс его сгорания. Оно определяет склонность топлива к самовоспламенению. Цетановое число зависит от содержания и строения углеводородов, входящих в состав дизельного топлива. Алканы и олефины термически менее устойчивы, быстро распадаются и окисляются с образованием пероксидов и других легковоспламеняющихся продуктов неполного окисления. Поэтому цетановые числа алканов самые высокие, причем наибольшие цетановые числа имеют соединения нормального строения. Углеводороды с одной или несколькими боковыми цепями обладают меньшими цетановыми числами. Для окисления ароматических углеводородов требуется более высокая температура и больший промежуток времени, поэтому их цетановые числа невелики. Особенно низкие цетановые числа имеют бициклические ароматические углеводороды. Увеличение числа углеродных атомов в молекулах углеводородов ведет к росту цетанового числа. В табл. 2.25 представлены цетановые числа газойлевых фракций.

Т а б л и ц а 2 . 2 5

Цетановые числа газойлевых фракций

Фракции	Цетановое число
Фракция 180–350 °С самотлорской нефти	49
Фракция 240–350 °С самотлорской нефти	51
Фракция 200–350 °С месторождения «Нефтяные камни»	42,3
Фракция 240–359 °С узеньской нефти	61
Легкий газойль каталитического крекинга	20–35
Легкий газойль гидрокрекинга	47–52
Легкий газойль коксования	45–46

Всякое отклонение от оптимального цетанового числа приводит к увеличению удельного расхода топлива. Увеличение цетанового числа на одну единицу приводит к перерасходу топлива двигателем на 0,8–1,0 %. Регулировать цетановое число можно, изменяя групповой состав путем изменения количества вовлекаемого газойля каталитического крекинга, содержащего большое количество ароматических углеводородов.

Углеводороды, имеющие высокие цетановые числа, обладают низкой детонационной стойкостью, то есть октановые числа их невелики. Эмпирическая зависимость ЦЧ от октанового числа топлива имеет вид:

$$\text{ЦЧ} = (55 + 5) - 0,45 \cdot \text{ОЧ} \cdot \text{М};$$

$$\text{ЦЧ} = (60 - 5) - 0,5 \cdot \text{ОЧ}.$$

Чем выше октановое число топлива, тем ниже его цетановое число. Цетановое число характеризует пусковые свойства дизельных топлив: с увеличением цетанового числа пуск двигателя облегчается. Однако это справедливо для топлив, незначительно отличающихся по фракционному составу. При большой разнице фракционного состава тяжелое топливо с высоким цетановым числом часто оказывается хуже по пусковым свойствам, чем легкое топливо с более низким цетановым числом.

Топливо не должно давать нагаров на форсунках и в камере сгорания. Нагарообразование наблюдается при применении топлив, содержащих крекинг-продукты и тяжелые остатки. Утяжеление фракционного состава приводит к неполному сгоранию и задымленности выхлопа, что нежелательно для городского транспорта.

Топливо и продукты его сгорания не должны корродировать детали двигателя.

Топливо не должно содержать воды и механических примесей. Содержание воды и механических примесей допускается до 0,1 %. Во избежание коррозии и абразивного износа деталей сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи в топливе должны отсутствовать, зольность не должна превышать 0,08 %.

2.12.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД)

Для реактивной авиации в качестве топлива применяются дистилляты прямой перегонки нефти: широкая бензино-лигроино-керосиновая фракция (топливо Т-2), авиационные керосины (Т-1 и ТС-1) и для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета – топливо Т-5 утяжеленного фракционного состава с пределами кипения 195–315 °С [23]. К топливу этого типа предъявляются высокие требования в отношении его бесперебойной подачи в двигатель и химической и термической стабильности. Эти топлива не должны корродировать детали двигателя. К этим топливам предъявляются следующие требования: температура начала кристаллизации не выше –

60 °С; йодное число не выше 3,5; максимальное содержание серы 0,25 % и кислотность не более 1 мг КОН на 100 см³ топлива. Водорастворимые кислоты и щелочи, вода, механические примеси должны отсутствовать. Зольность не должна превышать 0,005 %. Топливо для ВРД должно обеспечивать максимальную дальность полета. Это связано с повышенным удельным расходом топлива. Топливо с высокой теплотой сгорания позволяет снизить удельный расход. Поэтому топливо для реактивной авиации нормируется и по теплоте сгорания. Теплота сгорания должна быть не менее 42841 кДж/кг. Содержание ароматических углеводородов в топливе не должно превышать 25 %.

2.12.4. Котельное топливо

В группу котельных топлив входят мазуты различной вязкости и различного происхождения [23]. Они предназначены в качестве горючего для котельных установок и промышленных печей. В последнее время мазуты стали использоваться в качестве топлива и в газовых турбинах. Вязкость котельного топлива определяет возможность и условия его транспортировки, перекачки и распыления форсунками. В связи с высокой вязкостью и высокой температурой застывания мазутов все операции с ними проводят при подогреве. В зависимости от условий эксплуатации, типа применяемых форсунок и возможностей подогрева выбирают ту или иную марку котельного топлива.

Главным преимуществом жидкого нефтяного топлива перед твердым является высокая теплота сгорания. Это главное эксплуатационное свойство нормируется для всех марок мазутов. Все мазуты содержат значительное количество серы, поэтому они нормируются и по содержанию серы. Во флотских мазутах допускается не более 0,8–2,0 % серы. Малосернистые мазуты содержат до 0,5 % серы, сернистые – до 1 % и высокосернистые до 3,5 % серы. Сернистые соединения малоактивны, но дымовые газы от сжигания сернистых мазутов содержат SO₂ и SO₃ и могут вызывать отравления, а при наличии влаги становятся коррозионно-агрессивными.

Топочные мазуты представляют собой разновидность тяжелого жидкого топлива, включающего также флотский мазут и мазут – топливо мартеновских печей (печное топливо). Топочные мазуты делятся на прямогонные и крекинг-мазуты. Прямогонный мазут представляет собой смесь тяжелых нефтяных остатков прямой перегонки нефти с ее маловязкими фракциями. Крекинг-мазут представляет собой тяжелый высоковязкий остаток крекинг-процесса. В соответствии с ГОСТ 10585-79 установлены следующие марки топочных мазутов: флотский Ф5, флотский Ф12, топочный 40В, топочный 40, топочный 100В и топочный 100.

Флотские мазуты являются легким топливом; топочные мазуты марок 40В и 40 относятся к категории средних топлив; топочные мазуты марок 100В и 100 – к категории тяжелых топлив. Подобно нефтям мазуты представляют собой сложные коллоидные системы углеводородов, способные образовывать в области температуры застывания псевдокристаллическую структуру, обладающую пониженной текучестью. Мазуты являются наименее ценной частью нефтепродуктов, поэтому характеризуются повышенной вязкостью и плотностью и содержат значительное количество асфальтосмолистых веществ, серы и ванадия. Соединения, образующие мазут, построены из пяти основных элементов: углерода, водорода, серы, кислорода и азота. Отношение водорода к углероду Н/С в мазутах в отличие от нефтей непостоянно. С увеличением плотности мазута и крекинг-остатков отношение Н/С уменьшается, и теплота сгорания мазута также снижается.

В мазутах преобладают углеводороды ароматического и нафтенового ряда, а также полициклические углеводороды. Определенную долю составляют олефины. Крекинг-мазуты содержат в основном полициклические углеводороды и углеводороды непредельного ряда, являющиеся реакционно-способными соединениями, и продукты их полимеризации и конденсации.

Асфальто-смолистые вещества переходят в мазут при переработке нефти в первоначальном виде. При крекинге мазута большая их часть превращается в асфальтены, карбены и карбоиды. Минеральные примеси в мазутах представляют собой соли щелочных металлов, а также продукты коррозии резервуаров. Зольность топочных мазутов не превышает 0,1 %. Содержание воды в мазутах составляет до 0,1 %.

2.13. Горение жидкого топлива

Жидкое топливо в топочных устройствах сжигается в распыленном состоянии, в виде капель в потоке воздуха [15-17]. Горение жидкого топлива всегда происходит в паровой фазе, поэтому процессу горения капли всегда предшествует процесс испарения. В высокотемпературной среде капля жидкого топлива окружена некоторой зоной, насыщенной его парами, на внешней поверхности которой вокруг капли устанавливается сферическая зона горения. Скорость химической реакции смеси паров жидкого топлива с окислителем очень высока. Толщина зоны горения по отношению к диаметру зоны горения незначительна. Толщина паровой зоны вокруг капли топлива зависит от температуры в зоне горения и от параметров испарения топлива.

Чем выше температура горения и чем ниже температура кипения топлива и теплота его испарения, тем выше толщина паровой зоны. В стационарном процессе скорость горения жидкого топлива зависит от скорости его

испарения. В пространстве между зоной горения и каплей находятся пары топлива и некоторая часть продиффундировавших туда продуктов сгорания, а вне зоны горения – окислитель O_2 и продукты сгорания. В зону горения из объема капли диффундируют пары топлива, а с внешней стороны – окислитель – кислород воздуха O_2 . В результате реакции с выделением теплоты образуются продукты сгорания, которые отводятся в окружающее каплю пространство. Теплота, необходимая для испарения топлива, передается поверхности капли из зоны горения излучением и в результате частичной диффузии внутрь паровой оболочки продуктов сгорания.

В табл. 2.26 приводятся свойства некоторых топлив.

Т а б л и ц а 2 . 2 6

Свойства некоторых жидких топлив

Нефтепродукты	Плотность ρ , кг/м ³	Температура, °С		Пределы воспламенения			
		вспышки	само- воспла- нения	температур- ный, °С		концентрацион- ный, % (об.)	
				ниж- ний	верх- ний	ниж- ний	верхний
Бензины:							
Бр-1 («Калоша»)	722	-17	350	-17	10	1,1	5,4
авиационный	722	-37	440	-37	-17	1,27	8,04
Керосины:							
тракторный	810	28	260	26	65	1,4	7,5
осветительный	840	58	250	57	87	1,4	7,5
Лигроин	760	10	380	2	34	1,4	6,0
Смазочные масла	903	200	380	146	191	–	–
веретенное	892	164	280	125	175	–	–
соляровое	892	142	360	116	147	–	–

В таких условиях время горения капли жидкого топлива в диффузионном режиме может быть рассчитано на основании теплового баланса ее испарения:

$$\tau = \frac{\rho [(T_k - T_o) C_T + \lambda_{\pi}] r_0}{q_{\pi}}, \quad (2.22)$$

где ρ , C_T , λ_{π} – плотность, кг/м³, теплоемкость, кДж/кг·К, и теплота испарения жидкого топлива, кДж/кг; T_k , T_o – температура начальная и кипения жидкого топлива, К; r_0 – начальный радиус капли, м; q_{π} – интенсивность излучения пламени на поверхность капли, кДж/м²·с.

Как мазут, так и дизельное топливо содержит ряд индивидуальных углеводородов со своей температурой кипения. Поэтому процесс горения каплей такого топлива протекает сложнее, и время выгорания капли топлива рассчитывают, используя соотношение, вытекающее из линейной зависимости квадрата диаметра капли топлива от времени τ его испарения (закон Срезневского):

$$\tau = \frac{d_0^2 - d^2}{K}, \quad (2.23)$$

где d_0 и d – начальный и текущий диаметры капли топлива, м; K – опытный коэффициент, зависящий от температуры среды, концентрации кислорода и режима обтекания капли потоком газа, $\text{мм}^2/\text{с}$.

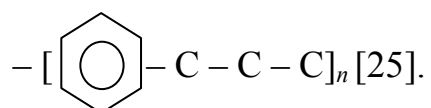
При температуре горения, равной 1070–1170 К, $\tau = 1$ м/с, для мазута и солярового масла $K = 1\text{--}1,2$ $\text{мм}^2/\text{с}$.

При очень малых размерах капель и высоких скоростях обтекания возможны режимы, при которых пары топлива выносятся в потоке газов и сгорают там по законам газовых смесей. Для обеспечения необходимой интенсивности испарения жидких топлив и их перемешивания с окислителем при вводе в зону горения они распыляются в потоке мелких капель размерами от 0 до 0,15–0,2 мм. При этом достигается большая удельная поверхность испарения, а затем и горения.

Мелкие капли топлива быстро испаряются и создают газоздушную смесь, которая, воспламеняясь, образует горящий факел. Область распространения факела условно делится на следующие зоны: распыления топлива, его испарения и образования газо-воздушной смеси, воспламенения и горения этой смеси. Как по сечению топливно-воздушной струи, так и по ее длине в процессе горения непрерывно изменяются и температура, и концентрация топлива и окислителя. При этом возможно образование локальных зон, в которых концентрация топлива будет выше теоретически необходимой. Не допустить образования таких зон – значит, обеспечить высокую полноту выгорания жидкого топлива. При сжигании мазута для испарения его наиболее тяжелых фракций с температурой кипения 700 К и выше требуется нагрев капель до таких температур, при которых происходит деструкция топлива с образованием твердых фаз сажи и кокса, которые выгорают так же, как частицы твердого топлива, но имеют меньшую активность по отношению к кислороду воздуха. Раскаленные частицы сажи и кокса в пламени обуславливают светимость факела. Газообразные и твердые продукты разложения мазута, выделяющиеся в зоне, в которой концентрация кислорода уже невелика, образуют зону догорания топлива, существенно увеличивающую общую длину факела.

2.14. Твердое топливо

Ископаемое природное топливо различается по химическому составу. Ископаемое твердое топливо образовалось преимущественно из высокоорганизованных растений и простейших водных микрорастений, водорослей типа альг [24,25]. Высокоорганизованные растения состоят из целлюлозы гемицеллюлозы, лигнина, смол, восков, белков и др. веществ. Воски являются смесью высокомолекулярных кислот с эфирами этих кислот и высокомолекулярных спиртов. Лигнин представляет собой не гидролизующее вещество коллоидного характера, нерастворимое в воде и органических растворителях. Лигнин есть продукт полимеризации состава $(C_{10}H_{12}O_4)_n$, содержащий одну метаксильную ($-OCH_3$) группу на каждую единицу звена C_{10} . В полимере лигнина содержится 36 звеньев по C_{10} . Структурный элемент лигнина имеет фенилпропановую группировку



Как при окислении на воздухе в присутствии щелочей, так и при разложении микроорганизмами лигнин не разрушается, а превращается в гуминовые вещества. В естественных условиях, в скоплениях растительного материала все без исключения углеводороды, пектиновые вещества и белки разрушаются до газообразных веществ или легко вымываемых соединений. В настоящее время имеются доказательства, что целлюлоза в анаэробных условиях в слабокислой среде, как и лигнин, образует гуминовые кислоты. Оба типа гуминовых кислот, образовавшихся из лигнина и целлюлозы, были найдены в торфе. Болотный мох не содержит лигнина, но превращается также в торф. Углеводороды, смолы, жирные кислоты и лигнин не разрушаются, а накапливаются на месте отложения растительных остатков. Эти вещества являются истинными образователями углей, постепенно превращающихся в них в результате ряда сложных химических процессов.

Азотистые соединения углей образовались из продуктов конденсации альдегидсахаров с аминокислотами, получившихся при распаде белков. В зависимости от характера исходного вещества угли делятся на гумусовые и сапропелитовые. Гумусовые угли образовались из скоплений высокоорганизованных растений включительно до древесных пород. Вся масса скопившегося растительного материала, претерпевшая химические изменения, последовательно превращалась в каменные угли. Каменный уголь представлен продуктами глубокого разложения и изменения растительных остатков, образовавшихся при отмирании деревьев, кустарников и других высших растений. Превращение материнского растительного материала в начальной торфяной стадии совершается при участии

микроорганизмов и воды, в последующих же стадиях метаморфизма – без доступа воздуха, в условиях повышенных давлений и относительно повышенных температур. Процесс превращения растительных остатков в угли является чрезвычайно длительным, измеряемым десятками тысяч и миллионами лет.

Превращение веществ, образующих уголь, происходит через ряд стадий – торфа, бурого угля, каменного угля – антрацита. Эти стадии находятся в генетической связи и различаются по химическому возрасту. С повышением возраста процесс разрушения исходного материала углубляется, и в органической массе повышается содержание углерода, образуются высокомолекулярные конденсированные системы с возрастающим процентом углерода и уменьшением кислорода. На рис. 2.9 представлена схема изменения структуры и увеличения степени ароматизированности фрагментов органической массы углей.

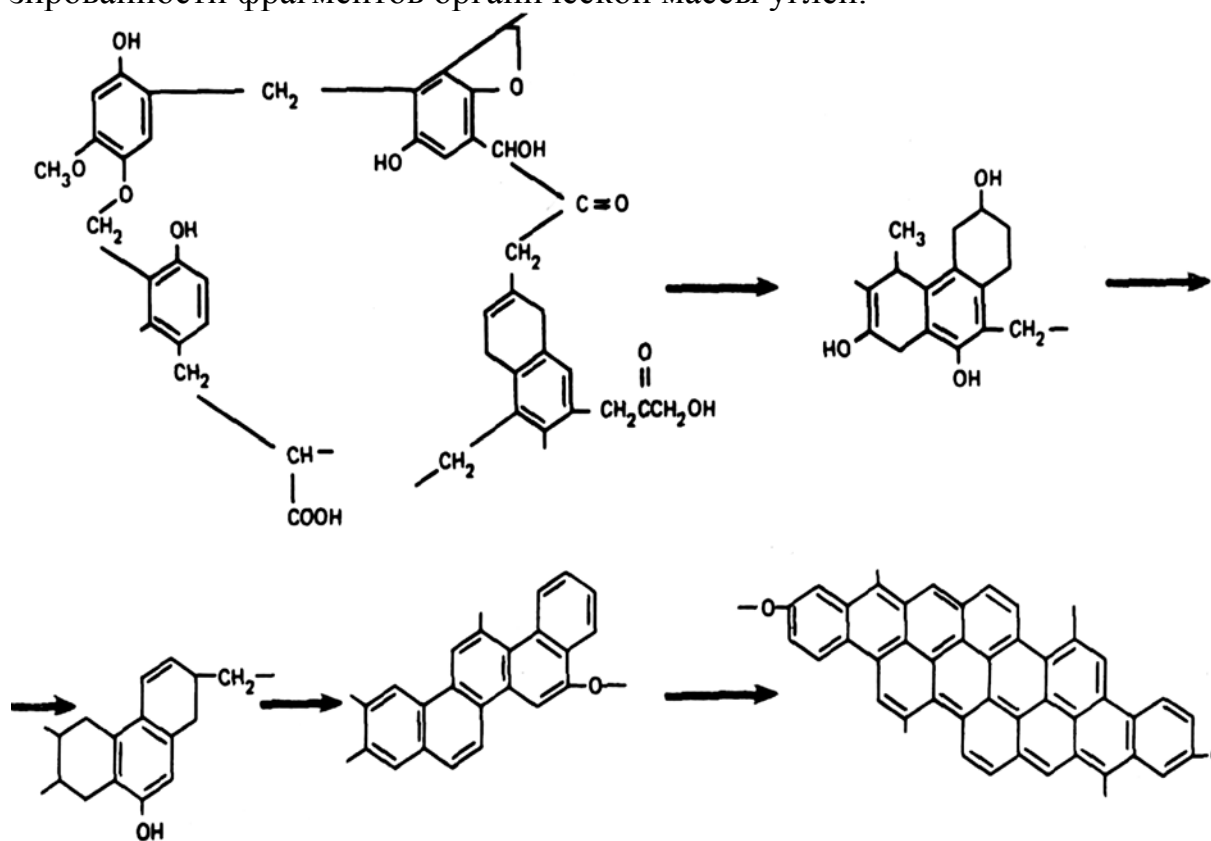


Рис. 2.9. Схема изменения структуры и увеличения степени ароматизированности фрагментов органической массы углей [10]

Сапропелитовые угли, согласно теории Потонье, образовались из гнилостного ила, представляющего собой до разложения скопления растительных и животных микроорганизмов, слагающих планктон, который, опускаясь на дно водоема, создавал большие скопления органического материала. По сравнению с гумусовыми сапропелитовые угли более богаты водородом (достигая 10,8 %, но не менее 8,5 %). Чистые сапропелитовые угли не содержат восков и смол. Они представлены смесью

жирных кислот, ангидридов, кетонов и углеводов. В сапропелитовых углях гуминовые вещества не содержатся, и в продуктах их сухой перегонки отсутствуют фенолы. Их основная масса состоит из циклических, полициклических карбоновых кислот и продуктов их декарбонирования.

Подавляющая масса каменных углей относится к полосчатым, состоящим из ряда тонких слоев, образующих в изломе полосы разного цвета и строения. Одна часть каменного угля блестящая, сходна с высокоплавкой смолой или пеком. Данная блестящая часть угля называется витреном (витрит). Его однородность позволяет предполагать, что витрит образовался в результате затвердевания жидкой системы. Он является той составной частью угля, которая обуславливает его спекаемость. Другая часть углей темно-бурое вещество без блеска, бесструктурна – названа матовым углем или дюреном (дурит). В нем найдены микроспоры и другие обрывки тканей. Дюрен также благоприятствует спеканию углей. Третья часть углей сохранила анатомическую структуру растения и часто встречается в виде веток и кусков дерева, обугленных до состояния древесного угля. Ее называют волокнистым углем или фюзеном (фузит). Фюзен содержит больше золы, так как его поры наполнены минеральными веществами. Существует также четвертая часть, близкая к витрену, – кларен (кларит), но менее блестящая, чем он.

Различающиеся по степени изменения материнского вещества торф, бурый уголь и каменный уголь определяются следующим образом.

Торфом называется в большей или меньшей степени оводненный конгломерат битумов, гуминовых кислот и их солей, разных других продуктов разложения растительного материала и не успевших еще разложиться форменных элементов растений (листья, стебли, корни, хвой).

Бурый уголь является смесью гуминовых кислот, их солей, ангидридов и битумов. Содержащиеся в нем гуминовые кислоты окрашивают водный раствор щелочи в бурый цвет.

Каменный уголь состоит из смеси веществ глубокого изменения – органических кислот, битумов и гуминовых веществ. Он не окрашивает даже кипящего водного раствора щелочи, что указывает на полное отсутствие в нем свободных гуминовых кислот и их ангидридов. Обобщая, можно сказать, что в процессе углеобразования каменный уголь прошел стадию гуминовых кислот: основную составную часть органической массы торфа, непременною часть бурых углей, превращающуюся в нерастворимую в щелочах массу – гумиты.

Проводилось много работ по выявлению строения угля. При изучении угля – высокомолекулярного соединения – исследователи столкнулись с трудностью изолирования образующих его молекул. Использование для этих целей высоких температур неприемлемо, так как они вызывают глубокие изменения в составе углей. Более целесообразным оказался

метод растворения, с помощью которого можно придать молекулам угля большую подвижность без нарушения их состава. В качестве растворителей были использованы антраценовое масло, β -нафтол и другие вещества.

Было установлено, что элементарное звено угля соответствует формуле $C_{28}H_{18}O_2$, в основе которой лежит скелет пиропирена. Установленная формула не является неизменной, но неизменно то, что в каменном угле наблюдается внутренняя однородность, отражающая свойства определенного химического соединения. На рис. 2.10 представлена гипотетическая формула фрагмента битуминозного угля.

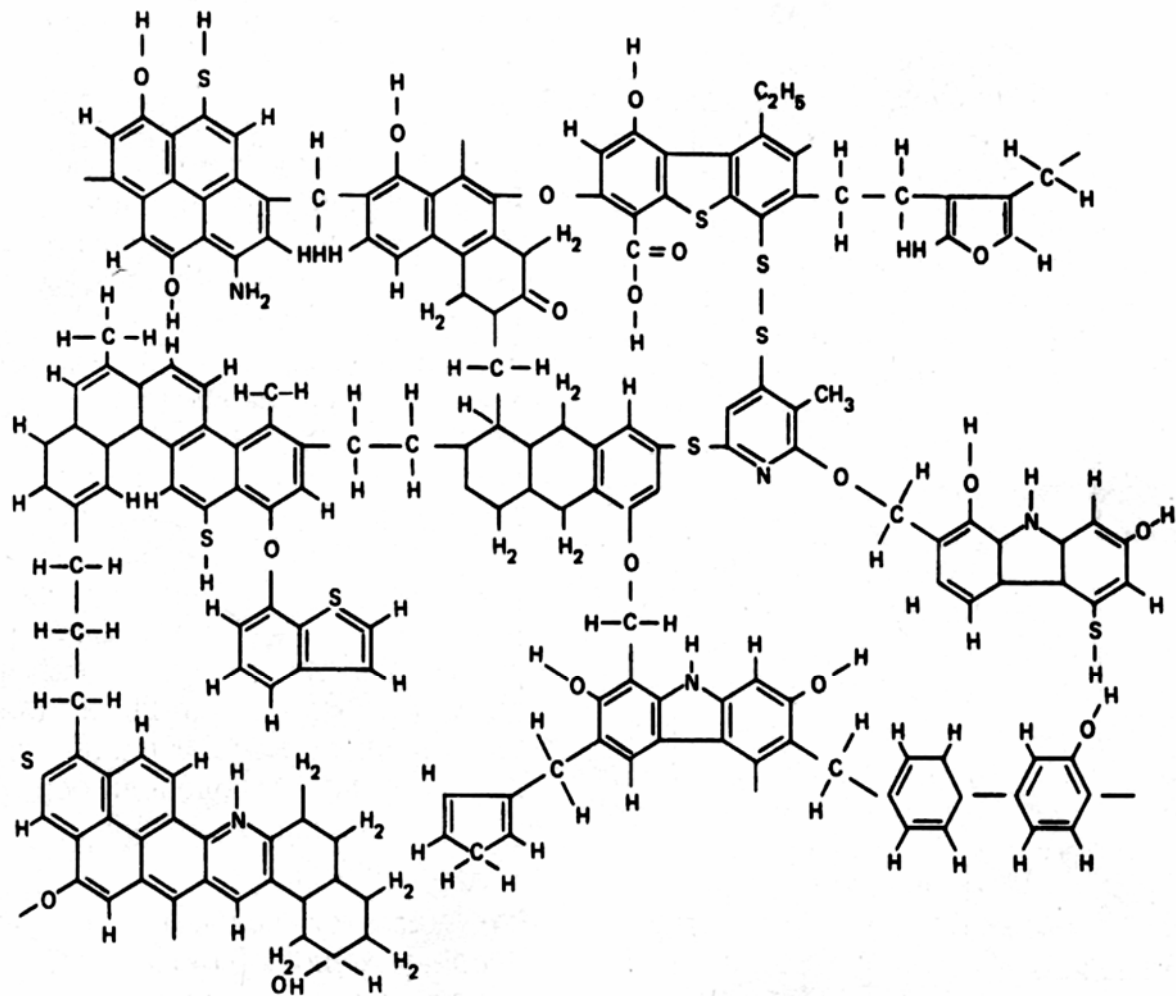


Рис. 2.10. Гипотетическая формула битуминозного угля [10]

Из всех углей наибольшее значение имеет каменный уголь, который встречается в виде различных разновидностей. Он содержит от 75 до 97 % углерода, включая антрацит, не окрашивает подобно бурому углю раствора едкой щелочи в бурый цвет, не дает с азотной кислотой бурого окрашивания и не оставляет бурой черты на фарфоровой пластинке. Каменный уголь характеризуется малой влажностью (3–8 %), пониженным содержанием летучих веществ (45 % до 2 %), малым содержанием водорода (2–5 %) и кислорода.

Благодаря высокой степени метаморфизма в каменных углях наблюдается повышенное содержание углерода и пониженное – кислорода. Высокое содержание углерода в сочетании с малой влагоемкостью делают каменные угли более высококалорийными в сравнении с другими видами топлива. Ценным свойством каменных углей является их спекаемость – способность при нагревании без доступа воздуха давать спекшийся, разной механической прочности кокс. Каменные угли низкой степени метаморфизма, граничащие с бурыми, а также угли более высокой степени метаморфизма, прилегающие к антрацитам, не спекаются. Степень метаморфизма каменных углей определяется выходом летучих веществ. Чем меньше летучих веществ дает уголь, тем выше степень его метаморфизма. Выход летучих веществ в пересчете на горючую массу у каменных углей колеблется от 7–8 до 48–50 %. Выход летучих веществ и спекаемость – основные показатели качества углей.

В табл. 2.27 приводится состав природных твердых топлив.

Т а б л и ц а 2 . 2 7

Химический состав углей

Топливо	Органическая масса			Влага	Зола	Сера S
	С	Н	О + N			
Торф	50	6,0	35,0	25	4,5	0,4
Бурый уголь	70	5,5	24,5	50	4,0	2–3
Каменный уголь	82	5,0	13,0	3–8	6,0	2–6
Антрацит	95	2,0	3,0	1–1,5	6,0	1–2
Горючие сланцы	75	10,0	13,0	10–15	30-60	11–15
Нефть	83-87	12-14	0,2-0,3	-	0,1-0,5	0,1–7

Эти показатели положены в основу классификации углей. Современная классификация углей предусматривает также их подразделение на ряд модификаций (чистых или смешанных) в соответствии с их свойствами, характеризующими в первую очередь топливные характеристики и склонность к коксованию: длиннопламенные, газовые, сильнококсующиеся, слабококсующиеся, тощие. В табл. 2.28 приводится элементарный состав и теплотворная способность горючей массы разных марок донецких углей.

Соединения, образующие органическую массу угля, представляют собой высокомолекулярные структуры различного состава. Бурые угли в значительной степени содержат соединения алифатического ряда. Каменные угли состоят главным образом из конденсированных ароматических структур, связанных в крупные молекулы. Доля «ароматических» атомов углерода в углях увеличивается от 80 % у каменных углей до 100 % у антрацита.

Таблица 2.28

Элементарный состав донецких углей

Марка угля	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	Теплотворная способность, кДж/кг
Длиннопламенный	74-79	5,1-5,7	1,0-2,1	1,1-8,0	9,0-16,0	30932-33022
Газовый	77-83	5,0-5,8	1,0-1,9	1,1-8,0	6,0-12,0	32604-34694
Паровичный жирный	81-87	4,8-5,5	1,0-1,9	0,8-8,0	3,0-9,0	33858-35948
Коксовый	85-90	4,0-5,4	1,0-1,9	0,8-8,0	2,5-6,0	34694-36575
Паровичный спекшийся	87-91	3,9-5,1	1,0-1,9	0,7-8,0	1,5-4,0	35112-36784
Тощий	85,7-92	3,3-4,5	1,0-1,9	0,6-7,0	1,5-4,0	34694-36366

2.14.1. Горение твердого топлива

Исследованиями И.А. Яворского [26,27] установлена общая схема прохождения процессов реагирования кислорода с ископаемыми углями. Процесс горения складывается из последовательных и параллельных стадий:

- а) физическая адсорбция и десорбция кислорода;
- б) активированная (поверхностная – химическая) адсорбция кислорода и десорбция продуктов реагирования;
- в) хемосорбция;
- г) разрушение периферийной части макромолекул угольного вещества за счет термической деструкции в порах, недоступных для кислорода, и одновременного действия термической и окислительной деструкции в доступных для окисления местах;
- д) повторная (после выхода основной массы летучих веществ) активированная адсорбция кислорода и десорбция продуктов реагирования;
- е) повторная хемосорбция в коксовом остатке;
- ж) диффузионное торможение окислительного процесса;
- з) адсорбция CO_2 и десорбция CO в высокотемпературной области процесса.

Каждый процесс протекает в определенном температурном интервале.

Физическая адсорбция характеризуется поверхностным уплотнением газа за счет сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция O_2 имеет место от 70°C ниже нуля до $80\text{--}100^\circ\text{C}$ выше нуля. При этом происходит заметное увеличение массы угольного вещества до 8 и более процентов. Это превышение массы зависит от пористой структуры угольного вещества. С повышением температуры кислород десорбируется в виде молекул O_2 . Одновременно появляется активированная адсорбция и десорбция. При повторной адсорбции O_2 освобождавшаяся поверхность снова занимается кислородом, который уже связывается с поверхностью слабыми химическими связями, и в конечном счете образуются уголь – кислородные комплексы. Их образование частично связано с разрушением наименее прочных связей цепей макромолекул угольного вещества и выходом продуктов реагирования в виде CO , CO_2 , H_2O в том большем количестве, чем больше температура и чем менее метаморфизован уголь.

Хемосорбция – необратимый процесс, который протекает только на той части поверхности, где монослой удерживается химическими силами за счет замещения свободных валентных связей (активных центров). Выступы и ребра кристаллов, а также участки неравномерного строения иногда обладают свойствами свободных радикалов. При дроблении активность наружной поверхности частиц угля увеличивается.

Активированная адсорбция является промежуточной между физической адсорбцией и хемосорбцией и характеризуется прохождением

реакций главным образом на поверхности твердой фазы при сравнительно небольших значениях энергии активации, за счет взаимодействия с наиболее слабыми валентными связями. В отличие от хемосорбции этот процесс обратим, то есть сопровождается десорбцией, величина которой зависит от температуры и давления. Применительно к твердым топливам, суммарный процесс сорбции проходит через ряд промежуточных реакций с образованием карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и других соединений. При температуре $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит активированная адсорбция. При температуре $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ кислород полностью десорбируется. Продуктами десорбции являются CO_2 и CO .

Торфяной кокс, антрацит и полукокс угля марки Д, полученные при быстром разогреве ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержат наибольшее количество свободных валентных связей, способных сравнительно легко входить в химические соединения с кислородом.

Сорбция и цепной химический процесс являются главными при химическом реагировании ископаемых углей с кислородом. Кислород достаточно активно сорбируется на поверхности угольного вещества. В области температур выше $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ заметная часть O_2 удерживается химическими силами, и при десорбции появляются продукты химических реакций. Процесс протекает при значительно более низкой энергии активации E_2 , чем это возможно за счет предварительного расщепления молекул на атомы.

Например, энергия разрыва связей в H_2 составляет 430 кДж/моль , а кислорода O_2 – 493 кДж/моль . При сорбции окислительные процессы идут при энергии активации, абсолютные значения которой обычно находятся в пределах $4,18\text{--}41,8\text{ кДж/моль}$ и только в отдельных случаях достигают $83,6\text{--}125,4\text{ кДж/моль}$. Возможны случаи химического реагирования и при практически нулевом активационном барьере. Объяснение этому дает теория цепных химических процессов. Согласно цепной теории большинство химических реакций проходит через ряд промежуточных этапов с образованием большого количества неустойчивых соединений. Каждый этап требует значительно меньшего энергетического барьера для своего завершения.

Механизм гетерогенного цепного процесса можно представить следующим образом. В области самых низких температур преобладают ван-дер-ваальсовские силы удерживания адсорбированных молекул. При очень длительном воздействии этих сил появляется взаимодействие электронных полей адсорбированной молекулы и угольного вещества, что приводит к их сближению и образованию очень слабых химических связей. Эти связи постепенно усиливаются до получения перекисных соединений и различного рода уголь-кислородных комплексов. При этом в результате разрыва одной из связей молекула кислорода переходит в активную форму и образуются перекисные группы типа $-\text{O}-\text{O}-$, в которых

половина кислорода легко отщепляется и становится способной реагировать с другими веществами. Процесс окисления начинается с С–Н–связей, от количества которых зависит активность первичного окисления.

После распада групп –О–О– атомарный кислород (радикал) окисляет в первую очередь фенольные гидроксилы. Конечным результатом является появление отщепившихся продуктов в виде СО, СО₂ и Н₂О. Обычно эти очень медленные процессы окисления ускоряются с помощью различного рода катализаторов. Применительно к ископаемым углям в качестве катализаторов служат вода Н₂О и некоторые минеральные включения. Цепной характер разрушения периферийной части макромолекул угля в суммарном выражении характеризуется тем, что при разрушении кислородом наименее прочных участков цепей макромолекул образуются свободные валентные связи (радикалы). Каждая из образовавшихся связей может дать новые свободные связи, обеспечивающие реагирование на близлежащем новом участке, где отсутствуют свободные радикалы. Это приводит к увеличению количества активных центров. Развитие процесса будет происходить до тех пор, пока не окажутся разорванными все наиболее слабые связи, которые способны разрушиться при данном температурном уровне процесса.

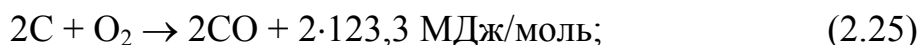
Такой характер реагирования аналогичен внешне разветвленному процессу химических реакций. Дальнейшему протеканию процесса способствует повышение температуры за счет экзотермичности самих реакций. При превышении тепловыделений над теплоотводом процесс развивается очень активно и завершается самовоспламенением. Это сопровождается возрастанием концентрации продуктов реакций и снижением содержания кислорода. Ускоренному их развитию способствует цепной характер химического взаимодействия кислорода с периферийной частью макромолекул угольного вещества.

Однако есть и другие взгляды на процесс горения углесодержащего твердого топлива. Основным горючим компонентом в твердом топливе является углерод. Механизм реагирования углерода с кислородом представляется следующим образом. Из газового объема кислород адсорбируется на поверхности частиц углерода. На ней атомы кислорода вступают в химическое соединение с углеродом, образуя сложные углеродно-кислородные комплексы С_хО_у. Последние распадаются с образованием СО₂ и СО. Скорость распада сильно увеличивается с ростом температуры, практически соответствуя закону Аррениуса. Горение углерода можно формально характеризовать тремя химическими процессами:

а) реагированием углерода с кислородом, связанным с одновременным образованием оксида и диоксида углерода, которое может быть записано двумя итоговыми уравнениями реакции:



и



б) взаимодействием диоксида углерода с углеродом:



в) соединением кислорода с оксидом углерода:



Первые два процесса являются гетерогенными. Для них особое значение имеет диффузионный перенос газовых реагентов к реагирующей углеродной поверхности. Третий процесс является гомогенным.

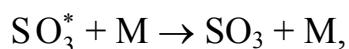
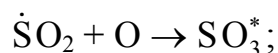
Химический процесс соединения углерода с кислородом является основным при горении углерода, поэтому его называют первичным реагированием, а процессы горения оксида углерода и восстановления CO_2 – вторичными реакциями. Скорость потребления кислорода, а также и CO_2 углеродной поверхностью зависит от реакционных свойств кокса и его физического состояния. Чем больше поверхность и ее разупорядоченность, тем больше скорость.

2.15. Превращения соединений серы при сжигании нефтяных топлив

При сжигании топлива содержащиеся в нем сернистые соединения сгорают с окислением серы в основном до SO_2 и в весьма малом количестве до SO_3 . Окисление сероорганических соединений проходит через ряд стадий с образованием промежуточных простых веществ и свободных радикалов. В зависимости от условий сгорания, например, мазута при недостатке кислорода ($\alpha > 1$), непосредственно в факеле обнаружены были, кроме SO_2 , двухатомная сера S_2 , сероводород H_2S , и свободные радикалы $\dot{S}O$, \dot{S} , $\dot{S}H$. При сгорании мазута в дымовых газах содержится примерно 99 % SO_2 и лишь от 0,3 до 1,3 % – SO_3 . Повышение содержания серы в мазуте приводит к увеличению оксида серы (VI) в дымовых газах. При сжигании мазута в дымовые газы переходит в виде $SO_2 + SO_3$ практически вся сера мазута. Хотя концентрация SO_3 в продуктах сгорания даже высокосернистых мазутов не превышает тысячных долей процента, уже при этой концентрации SO_3 образуется достаточное количество серной кислоты, вызывающей коррозию низкотемпературных поверхностей нагрева в зоне конденсации ее паров.

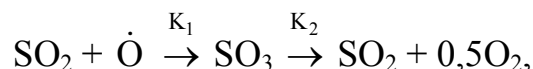
Процесс образования SO_3 в гомогенной фазе по Хедли можно представить в виде следующих стадий:





где SO_3^* – молекула с запасом избыточной энергии; h – квант излучения; M – третье вещество.

Схема образования SO_3 при горении:

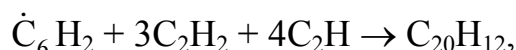


где K_1, K_2 – константы скоростей стадий [6].

2.16. Образование бензапирена и способы его предотвращения

При локальном недостатке кислорода в отдельных зонах топки, в условиях неполного сгорания мазута компоненты его подвергаются как газификации, так и высокотемпературному пиролизу. Пиролиз протекает при практически полном отсутствии кислорода, вследствие чего пиролизу подвергаются внутренние части капли распыленного мазута. Образующиеся в результате пиролиза паро- и газообразные продукты содержат в своем составе различные высокомолекулярные углеводороды, в том числе и многоядерный углеводород – бензапирен – $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, являющийся сильнейшим канцерогеном. Это биологически активный углеводород, поэтому его ПДК в атмосферном воздухе равна $0,1 \text{ мкг}/100 \text{ м}^3$.

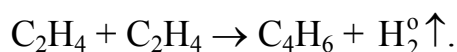
Бензапирен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ образуется как при сгорании мазута, так и других видов топлива: газовых и твердых. Образование бензапирена протекает по гипотетическому уравнению:



где $\dot{\text{C}}_6\text{H}_2$ – полирадикал, представляющий собой зародыш сажи; C_2H_2 и C_2H – элементарные строительные блоки. При температурах ниже 1000°C основным строительным блоком при образовании бензапирена является дифенил $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$. Молекула дифенила взаимодействует с двумя молекулами дивинила:



Дивинил получается по радикально-цепной реакции из этилена:

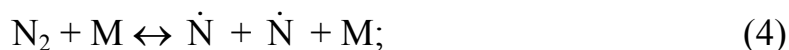
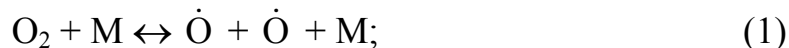


Бензапирен является полициклическим углеводородом. Температура плавления бензапирена – 179°C , температура кипения – 510°C . В зависи-

мости от температуры дымовых газов он может переходить из одного агрегатного состояния в другое. По мере охлаждения дымовых газов бензапирен конденсируется, образуя сначала жидкий, а затем твердый аэрозоль. В процессе оседания бензапирен накапливается во времени, загрязняя атмосферу, почву и водоемы. Бензапирен не растворяется в воде, но растворяется в углеводородах. Бензапирен образуется при неполном сгорании любого вида топлива. Чем полнее сгорает топливо, тем меньше содержание бензапирена в дымовых газах. При $\alpha > 1$ бензапирен в дымовых газах отсутствует [6, 19].

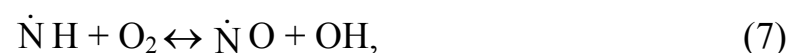
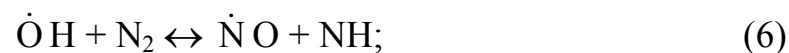
2.17. Образование оксидов азота при сжигании нефтяных топлив

Оксиды азота образуются при сжигании любого вида топлива. Количество образующихся оксидов азота находится в определенной связи не только с условиями сжигания топлива, но и с содержанием азота в составе его органической массы. Содержание азота в мазуте составляет около 1%. Несмотря на это количество образующихся оксидов значительно. По теории образования оксидов азота, развитой Зельдовичем, Садовниковым, Франк-Каменецким, Семеновым, механизм образования складывается из следующих цепных реакций, носящих обратимый характер:

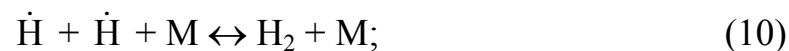
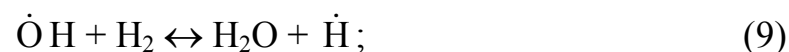
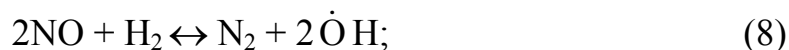


Реакция образования радикалов кислорода (1) является главной.

Оксиды азота могут образоваться и через гидроксильные радикалы:



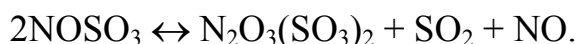
а также через радикалы NHO :



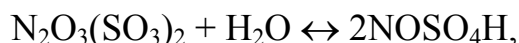
Определенное влияние на образование оксидов азота оказывают сернистые соединения. Поэтому возможны реакции:



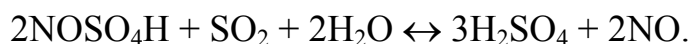
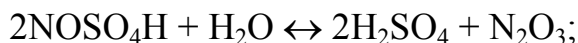
Реакции (14) и (15) протекают с заметной скоростью в диапазоне температур 470–870 К. При 570 К образуется ангидрид нитрозилсернистой кислоты $\text{N}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$ по реакции:



Присутствие водяных паров в продуктах горения приводит к образованию нитрозилсернистой кислоты по реакции



которая реагирует с H_2O и SO_2 :



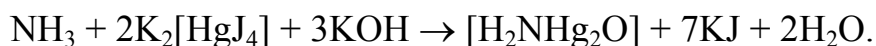
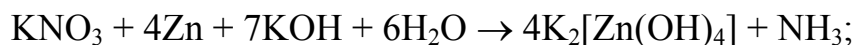
Таким образом, в продуктах горения могут присутствовать не только оксид азота NO , но и N_2 , N_2O , NO_2 , N_2O_3 , HNO_2 , NOSO_3 , NOSO_4H , $\text{N}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$. Большая часть их нестабильна. Преобладающими и стабильными компонентами являются NO и N_2O [15,18].

Оксид азота NO_2 обнаруживается после поглощения пробы воздуха раствором KOH .

В щелочном растворе протекает реакция окислительно-восстановительной дисмутации с образованием ионов NO_2^- и NO_3^- :



Образовавшиеся ионы легко обнаружить с помощью дифениламина, который с этими ионами дает синее окрашивание. Образовавшиеся ионы можно обнаружить восстановлением их в щелочной среде до аммиака, открываемого с помощью реактива Несслера:



Оранжевый

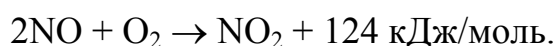
Количественное определение NO и NO₂ проводится путем измерения объема азота, выделившегося в реакции их каталитического восстановления в присутствии платины:



Образовавшиеся оксид углерода CO₂ и вода H₂O отделяются с помощью концентрированного раствора щелочи [20].

2.18. Способы предотвращения реакции образования оксидов азота при сжигании нефтяного топлива

Основными определяющими факторами, способствующими образованию оксидов азота, являются температура в зоне горения и концентрация в ней кислорода. Содержание азота в мазуте также играет определенную роль. Экспериментально установлено, что в процессе горения мазута оксиды азота образуются в виде оксида азота NO. При проходе NO по газовому потоку он окисляется до NO₂ по реакции:



На выходе из дымовых труб содержание NO₂ повышается до 30–40 %. Окисление оставшейся части NO до NO₂ происходит в атмосфере. Так как соотношение между NO и NO₂ переменное, то их концентрацию в дымовых газах пересчитывают в NO₂ и записывают как (NO)_x.

При большом избытке кислорода и большом времени реакции оксид NO может полностью превратиться в NO₂. Диоксид NO₂ может полимеризоваться затем в N₂O₄, который по токсическим свойствам не отличается от NO₂.

При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,15\text{--}1,3$ наблюдается максимум выхода (NO)_x. Увеличение выхода (NO)_x с ростом теплового напряжения топочного объема связано с тем, что относительный отвод тепла от зоны горения к стенкам камеры становится меньше, а температура в зоне горения выше.

С учетом трудностей при определении температуры в зоне горения Сигал [52] предложил формулу для приближенного определения концентрации (NO)_x, в которой эта концентрация связана с некоторыми параметрами топки и режима горения:

$$C_{(\text{NO})_x} = A \cdot D_3^{0,8} \cdot q_v^{0,5} \cdot \alpha_T^3,$$

где $A = 0,17$ – коэффициент пропорциональности; $D_3 = \sqrt{4F_T/\pi}$ – эквивалентный диаметр топки, м; q_v – тепловое напряжение топочной камеры, МВт/м³; α_T – коэффициент избытка воздуха в топке.

Установлено, что образование $(NO)_x$ возрастает с ростом единичной мощности горелки. Это связано с увеличением длины факела, а также с ростом объема зоны горения. Увеличение объема зоны горения приводит к относительному снижению теплоотвода и к росту температуры горения.

На образование оксидов азота при сжигании мазута определенное влияние оказывает азот, содержащийся в топливе. Содержание азота в мазуте больше, чем в исходной нефти. Атомы азота в мазуте входят в состав таких гетероциклических нейтральных соединений, как гомологи пиррола, карбазола, ароматических аминов. Механизм окисления азота, содержащегося в топливе, иной, чем механизм окисления атмосферного азота. Содержание $(NO)_x$ в продуктах сгорания находится в определенной зависимости от содержания азота в топливе. При окислении 0,1 % содержания азота в жидком топливе образуется 130 мг $(NO)_x$. При высоком содержании O_2 в зоне горения степень окисления азота топлива приближается к 40 %. Десульфуризация мазута при его гидроочистке сопровождается снижением содержания азота. Величина $(NO)_x^{max}$ определяется не суммарной паропроизводительностью парогенератора, а рядом тепловых и конструктивных параметров топочного устройства: тепловой форсировкой сечения топки, высотой зоны горения, типом и единичной производительностью горелки, температурой воздуха, подаваемого в топку.

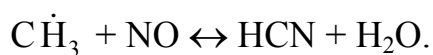
Подавление процесса образования оксидов азота может быть достигнуто как реконструкцией топочных устройств, так и организацией топочного процесса, обеспечивающего сжигание топлива при малом избытке воздуха и при более низкой температуре в зоне горения.

Таким образом, подавить процесс образования оксидов азота $(NO)_x$ можно следующими способами:

1) уменьшением избытка воздуха, подаваемого в топку. Минимальный выход $(NO)_x$ при номинальных нагрузках достигается при сжатии мазута с $\alpha = 1,02-1,1$ для камерного и с $\alpha = 1,02-1,04$ для вихревого метода сжигания;

2) понижением температуры в зоне горения. Температура в зоне горения может быть понижена путем снижения температуры подогрева воздуха, подаваемого с топливом. Изменение температуры подогрева воздуха, подаваемого в горелки, влияет также на аэродинамику процесса смешения топлива и воздуха, а следовательно, и на интенсивность горения в начальном участке факела, поэтому выход $(NO)_x$ в этих условиях будет являться результатом ряда процессов, в том числе и взаимно противоположных с точки зрения образования $(NO)_x$. Например, при подогреве воздуха выше температуры $315^\circ C$ возрастает крутка воздуха в горелке и улучшается смешение, что приводит к возрастанию интенсивности горения в начальном участке факела и оксидов $(NO)_x$ образуется в большем количестве;

3) рециркуляцией дымовых газов. Снижение температуры в зоне горения и концентрации кислорода достигается возвратом в зону горения части холодных дымовых газов. Установлено, что наибольший эффект по снижению выхода $(NO)_x$ дает подача дымовых газов в смеси дутьевым воздухом через горелку. Наибольшая эффективность достигается при рециркуляции 20% дымовых газов. Это обеспечивает снижение процесса генерации $(NO)_x$ примерно в 2,5 раза. Эффект рециркуляции проявляется не столько благодаря низкой температуре вводимых дымовых газов, сколько в результате снижения температуры горения из-за изменения скорости цепных реакций вследствие присутствия инертных веществ и уменьшения концентрации реагирующих веществ. Отрицательный катализ приводит к обрыву цепей. Веществом, вызывающим обрыв цепей, является радикал метила, образующийся на стадии пиролиза внутренних частей капель мазута и способный реагировать с оксидом азота:



Обрыв цепей и торможение реакций распада снижают скорость процесса образования оксидов азота в десятки раз;

4) двухступенчатым сжиганием мазута. Двухстадийное горение является одним из эффективных способов предотвращения процесса образования оксидов $(NO)_x$. На первом этапе горения осуществляется газификация топлива при недостатке окислителя, а на втором этапе происходит дожигание продуктов газификации при температурах не выше 1500 °С, при которых интенсивность генерации оксидов азота резко снижается. Ступенчатое сжигание мазута позволяет снизить окисление как атмосферного, так и топливного азота. Двухступенчатое сжигание мазута может осуществляться по следующим схемам организации:

а) по схеме, предусматривающей работу всех горелок с коэффициентом подачи воздуха $\alpha = 0,7-0,9$ с последующим дожиганием продуктов газификации выше пояса горелок, куда через специальные сопла подается третичный воздух в виде острых струй;

б) по схеме нестехиометрического сжигания, согласно которой часть горелок работает с недостатком воздуха, а остальные – с избытком в количестве, достаточном для дожигания продуктов газификации, образующихся в соседних зонах. В данном случае уменьшение образования $(NO)_x$ достигается и за счет того, что отклонение от некоторой средней величины α на малую долю в сторону недостатка воздуха снижает образование $(NO)_x$ в топке значительно сильнее, чем возрастает количество оксидов азота при увеличении α после стехиометрического его количества на ту же долю.

Исследования показали возможность уменьшения образования оксидов азота $(NO)_x$ путем рассредоточения фронта горения и при замене больших горелок несколькими мелкими. Если применяется горелка специальной конструкции с развитым тонким фронтом горения конической формы, то

концентрация $(NO)_x$ в топке снижается. Замена вихревых горелок с фронтным и встречным расположением горелок тангенциальными также позволяет снизить генерацию оксидов $(NO)_x$ на 30 % и более. Кроме режимных и конструктивных мероприятий образование оксидов $(NO)_x$ можно снизить, если ввести в систему химические соединения, непосредственно влияющие на механизм образования $(NO)_x$ в топке. Ввод в зону активного окисления атмосферного азота таких ингибирующих соединений, как водяной пар и вода, позволяет снизить генерацию $(NO)_x$. Необходим поиск присадок, ингибирующих окисление атмосферного и топливного азота. Следует переходить к низкотемпературному способу сжигания мазута [25-27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку жилых и промышленных зданий не существует без инженерных сетей, то в данной монографии рассматривается химия рабочих тел – воды и топлива, для которых проектируются и создаются инженерные сети зданий.

Рассматривается наноструктура воды и процессы водоподготовки: умягчение методом осаждения и методом ионного обмена, обессоливание воды методами наночистоты и обратного осмоса.

Рассматриваются химический состав нефтей, жидкое, газообразное и твердое виды топлива, процессы их горения и продукты сгорания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды [Текст] / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. – М.: Высшая школа. 1983 – 385с.
2. Химия промышленных и сточных вод [Текст] / под ред. А. Рубина. – М.: Химия. 1983. – 256с.
3. Беспамятонов, Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде [Текст] / Г.П. Беспамятонов, Ю.А. Кроотов. – Л.: Химия. 1985. – 182с.
4. Кульский, Л.А. Химия и микробиология воды [Текст] / Л.А. Кульский, Т.М. Левченко, М.В. Петрова. – Киев: Вища школа. 1976. – 286с.
5. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ [Текст] / П.Г. Демидов. – М.: МКХ РСФСР, 1962. – 360 с.
6. Добрянский, А.Ф. Химия нефти [Текст] / А.Ф. Добрянский. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 315 с.
7. Эрих, В.Н. Химия нефти и газа [Текст] / В.Н. Эрих. – М.: Химия, 1966. – 360 с.
8. Яворский, И.А. Влияние строения ископаемых углей на их горение [Текст] / И.А. Яворский [и др].. – Новосибирск: Сибирское отделение АН СССР, 1963. – 385 с.
9. Гаврилов, В.П. Черное золото планеты [Текст] / В.П. Гаврилов. – М.: Недра, 1990. – 160 с.
10. Калечиц, И.В. Роль химии в решении топливно-энергетической проблемы [Текст] / И.В. Калечиц. – М.: Знание, 1986. – 32 с.
11. Кренцель, Б.А. Будущее нефтехимии [Текст] / Б.А. Кренцель. – М.: Знание, 1985. – 47 с.
12. Рябцев, Н.И. Природные и искусственные газы [Текст] / Н.И. Рябцев. – М.: Стройиздат, 1967. – 356 с.
13. Попов, С.Н. Химия нефти и газа [Текст] / С.Н. Попов. – Львов: Львовский университет, 1960. – 255 с.
14. Новожилов, Б.В. Цепное и тепловое пламя [Текст] / Б.В. Новожилов. – М.: Знание, 1980. – 64 с.
15. Семенов, Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения [Текст] / Н.Н. Семенов. – М.: Знание, 1969. – 94 с.
16. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики [Текст] / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1974. – 400 с.
17. Курс физической химии [Текст] / под ред. чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – 624 с.
18. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении [Текст] / Я.Б. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: АН СССР, 1947. – 145 с.

19. Сигал, И.Я. Исследование выхода окислов азота при сжигании топлива в факеле и в псевдооживленном слое [Текст] / И.Я. Сигал // Теплоэнергетика. – 1974. – №12. – С. 31–34.
20. Химия нефти [Текст] / под ред. И.Э. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 256 с.
21. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти [Текст] / С.Р. Сергиенко. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 350 с.
22. Чертков, Я.Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах [Текст] / Я.Б. Чертков. – М.: Химия, 1964. – 320 с.
23. Эстль, М. Продукты химической переработки нефти [Текст] / М. Эстль. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 350 с.
24. Химия твердого топлива [Текст]: сб. I и II; под ред. Н.М. Каравая; пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1951. – 550 с.
25. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст] / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
26. Делягин, Г.Н. Теплогенерирующие установки [Текст] / Г.Н. Делягин, В.И. Лебедев, Б.А. Пермяков. – М.: Стройиздат, 1986. – 485 с.
27. Хизмалан, Д.М. Теория топочных процессов [Текст] / Д.М. Хизмалан. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 350 с.
28. Шелудко, А. Коллоидная химия [Текст] / А. Шелудко. – М.: Иностранная литература, 1960. – 332 с.
29. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии [Текст] / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
30. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Махамбетова Камажай Нурабуллаевна
Саденко Сергей Михайлович

ХИМИЯ РАБОЧИХ ТЕЛ

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 21.08.2014. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 10,0. Уч.-изд.л. 10,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 272.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.