

---

---

## **Раздел 5**

**Химические  
технологии.  
Безопасность  
жизнедеятельности**

УДК 665.5

<sup>1</sup>Г.Н. МУСИНА, <sup>1</sup>Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА, <sup>2</sup>М.И. БАЙКЕНОВ, <sup>1</sup>Ж.А. ЖУРИНТАЕВ  
(<sup>1</sup>Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау,  
<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет, г. Караганда, Казахстан)

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЛЕГКОЙ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРА

**Аннотация.** В статье представлена каталитическая гидрогенизация легкой фракции первичной каменноугольной смолы. Осуществлен подбор условий протеканий процесса. Проведен процесс гидрогенизации с использованием нанокатализатора  $Fe_2O_3$  в различных соотношениях в среде водорода. Установлено влияния нанокатализатора  $Fe_2O_3$  на выход гидрогенизата широкой фракции ПКС до  $270^\circ C$  в процессе гидрогенизации фракции ПКС с к.к.  $175^\circ C$ . Проведенные исследования показали высокую эффективность применения нанокатализатора  $Fe_2O_3$  в процессе гидрооблагораживания.

**Ключевые слова:** гидрогенизационные процессы, нанокатализатор, первичная каменноугольная смола, гидрооблагораживания, органическая масса угля.

Процесс гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья протекает при высокой температуре, высоком давлении водорода, в присутствии активных катализаторов. В зависимости от глубины превращения исходного сырья выход продуктов может быть направлен в сторону получения не только моторного топлива, но и исходного сырья для нефтехимии.

Очевиден тот факт, что первичная каменноугольная смола и ее фракции – это ценнейшее нефтехимическое сырьё с огромным химическим потенциалом, из которого можно получить ряд ценных химических веществ. При этом следует отметить, что над созданием основ химической переработки первичной каменноугольной смолы и ее фракции работают во многих странах мира, таких, как США, Германия, Франция, Япония, Россия и РК.

Жидкие продукты гидрогенизации первичных каменноугольных смол содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. Если удаление гетероциклических соединений, а также получение углеводородных топлив с улучшенными экологическими характеристиками в нефтепромышленности не вызывает трудностей [1,2], то для уменьшения содержания ароматических углеводородов (с 45-50% до 20% и менее) в составе каменноугольных смол, согласно стандартам [3], необходимо применение на стадии гидрооблагораживания новых каталитических систем.

С целью исследования влияния нанокатализатора  $Fe_2O_3$  на процесс гидрооблагораживания ПКС, нами была проведена гидрогенизация фракции ПКС с к.к.  $175^\circ C$ .

Эксперименты по гидрогенизации фракции ПКС с к.к.  $175^\circ C$  проводили в реакторе высокого давления (автоклаве) емкостью 0,02 и 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные вещества помещали в автоклав. Затем его закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода (3,0 МПа), время выдержки 60 мин. Количество добавляемого катализатора на исходное сырьё (ПКС) составляло от 0,5% до 5%. Автоклав нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. Скорость нагрева автоклава составляла  $10^\circ C/мин$ . После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры.

Условия проведения эксперимента (катализатор  $Fe_2O_3$ ) гидрогенизации фракции ПКС, представлено в таблице 1.

## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Таблица 1. Условия проведения экспериментов (объем реактора 0.2 л)

Номер эксперимента	Т, мин	Т <sub>set</sub> , °С	Р, МПа	Смола, г	Катализатор	
					Г	%
1	2	3	4	5	6	7
1	60	420	3,0	20,00	0,1	0,5
2	60	420	3,0	20,00	0,2	1,0
3	60	420	3,0	20,00	0,6	3,0
4	60	420	3,0	20,00	1,0	5,0

В первой ступени процесса гидрогенизации происходит подготовка сырья к его расщеплению в присутствии водорода. В случае гидрогенизации жидких высокомолекулярных продуктов, таких, как фракция ПКС, на первичном этапе происходят процессы гидрирования с одновременным отщеплением от соединений, содержащих кислород, азот или серу, этих элементов в виде воды и таких газов, как аммиак и сероводород. Хотелось бы отметить, что одновременно происходит как бы «обогащение» исходного сырья и продуктов реакции водородом.

Исходная фракция ПКС с к.к. 175°С, химический состав состоит из парафиновых углеводородов, фенол и фенол производных, нафталина и производных нафталина. В таблице 2 показано влияние количества добавляемого нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на индивидуальный состав широкой фракций первичной каменноугольной смолы с температурой 175°С - 270°С.

Таблица 2. Влияние количества нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на индивидуальный химический состав дистиллятной фракций с к.к. 175°С - 270°С

Соединения	Количество добавляемого катализатора, %				
	0	0,5	1	3	5
1	2	3	4	5	6
Фенол	5,34	6,42	8,81	6,69	5,26
2-метилфенол	7,89	5,40	7,00	5,70	4,28
2-пропилфенол	–	–	–	0,37	–
4-метилфенол	4,36	10,99	15,53	12,22	7,29
2-этилфенол	5,65	1,75	2,08	1,73	1,32
2,4-диметилфенол	2,74	–	–	7,33	4,75
3,4-диметилфенол	0,38	1,01	10,33	1,28	–
2,3-диметилфенол	–	0,84	0,77	–	2,67
2,6-диметилфенол	1,08	0,53	–	0,95	0,84
3,5-диметилфенол	–	–	8,20	8,14	6,39
Нафталин	2,09	1,49	2,19	2,02	–
2-этил-5-метилфенол	1,94	2,41	0,31	–	1,8
2-этил-4-метилфенол	–	0,28	1,08	2,28	3,98
3-этил-5-метилфенол	–	2,34	–	5,97	–
2-этил-6-метилфенол	–	3,17	–	–	–
2,4,6-триметилфенол	0,64	1,56	1,19	2,24	0,85
3,4,5-триметилфенол	–	–	–	0,77	1,4
2,3,5,6-тетраметилфенол	–	–	–	0,24	1,27
3-метил-4-изопропилфенол	–	1,25	1,40	–	–
2-метил-5-(1-метиэтил)фенол	–	0,54	0,69	1,69	4,68
1-метилнафталин	–	1,98	3,47	5,74	2,94

**Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
2-метилнафталин	–	4,13	1,80	–	–
Тридекан	1,02	2,49	1,41	1,41	2,03
Тетрадекан	4,03	2,17	2,19	1,39	1,95
Гексадекан	3,45	1,24	1,05	0,76	1,62
2,6-диметилнафталин	0,98	3,38	2,58	2,56	1,65
Пентадекан	5,93	1,56	1,44	0,99	0,92
2,3-дегидро-4-метил-1Н-инден	–	–	–	0,66	1,04
2,3-дегидро-4,7-диметил-1Н-инден	–	–	0,39	0,59	–
2,3-дегидро-1,4,7-триметил-1Н-инден	–	1,42	1,47	–	–
2,3-дегидро-1,1,3-триметил-1Н-инден	0,23	–	0,20	–	–
1-этил-2,3-дегидро-1Н-инден-1	–	–	–	0,31	–
1-(2-гидрокси-5-метилфенил)этанон	–	1,31	–	–	–
1,4-диметилнафталин	2,02	0,44	–	0,84	1,4
2,3-диметилнафталин	3,98	0,65	0,84	1,04	2,07
1,4,6-триметилнафталин	0,79	0,39	–	0,23	0,28
1,6,7-триметилнафталин	1,64	0,70	0,36	0,17	1,98
2,3,6-триметилнафталин	–	1,56	1,12	0,91	1,68
1,2,3,4-тетрагидро-6-пропилнафталин	–	0,16	–	2,20	1,85
1-метил-7-(1-метилэтил)-нафталин	–	0,32	0,18	–	0,44
6-метил-4-инданол	–	0,68	0,81	–	–
Гептадекан	0,88	0,82	1,02	0,36	1,76
Октадекан	–	–	–	0,19	–
Этилбензол	13,03	–	–	0,25	–
1,3-диметилбензол	10,01	–	0,62	0,34	–
Бензол	3,81	10,45	–	–	–
о-ксилен	0,79	0,72	–	–	–
р-ксилен	–	–	–	0,50	–
Нонан	0,98	–	0,25	0,35	–
1,3-диэтилбензол	–	–	0,40	–	–
1-этил-4-этилбензол	–	–	–	0,49	–
1-этил-2-метилбензол	–	–	–	0,59	–
1,2,3-триметилбензол	7,89	0,58	0,65	0,60	0,36
Декан	4,21	0,56	0,89	0,50	0,44
1,3,5-триметилбензол	–	0,28	–	0,47	–
1-метилендан	–	0,32	–	–	–
1-метил-2(1-метилэтил)бензол	–	–	–	0,76	–
1-метил-3-пропилбензол	–	–	–	0,34	–
(1-этил-1-пропенил) бензол	–	0,31	–	–	–
Ундекан	1,03	1,22	1,04	1,03	–
(3-метил-2-бутенил)-бензол	–	–	–	0,46	–
Додекан	1,21	–	1,38	1,01	1,04
α,β,β-триметилстерен	–	1,18	–	–	–
Метилциклогексан	–	–	–	0,69	–
2,4-диметилпиридин	–	0,447	–	0,58	–
2-метилпиридин	–	–	–	0,47	–
3-метилпиридин	–	–	–	0,34	–

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
2,6-диметилпиридин	–	–	–	0,30	–
2,4,6-триметилпиридин	–	–	–	0,57	–
1-(2-гидрокси-5-метилфенил)этанон	–	–	–	1,20	–
1-(2,4-диметилфенил) этанон	–	–	–	0,22	–
Выход гидрогенизата в процессе гидрогенизации фракции ПКС к.к. 175°С, %	81,31	87,3	88,49	87,9	86,92

Данные представленные в таблице 2 и рисунке 1 ярко выражают увеличение фенола и его метилпроизводных до 50% в широкой фракции 270°С, в количестве добавляемого катализатора от 0,5% до 5%, что в значительной степени выше количества образовавшихся производных фенола в процессе гидрогенизации без участия катализатора. Концентрация нафталина и его метилпроизводных в количестве добавляемого катализатора 0,5% - 1% увеличилась до 18,3% и 19,75%, и незначительно уменьшилась до 15,8% и 17,7% при добавлении 3% и 5% используемого катализатора. Содержание бензола снизилось с 33,2% без участия катализатора до 8,05% при добавлении 1% катализатора, и незначительно увеличилось до 14,1% в количестве 3%. Видимо, снижение бензола, связано с гидрированием прочного ароматического ядра с образованием циклогексана, который как имеющий менее прочное нафтеновое кольцо расщепляется на менее низкие соединения. Выход парафинов увеличивается в процессе добавления 0,5% и 1% с 21,9% до 28,9%, и уменьшается до 19,45% при большем добавлении катализатора (до 5%). Концентрация бензола и его метилпроизводных аналогична ситуации нафталина и его производных и парафинов. Увеличение содержания фенола с 4,18% в исходной фракции ПКС с к.к.175°С, до 8,81% и выхода его метилпроизводных (до 50%) при добавлении катализатора от 0,5% до 5% позволяет нам сделать вывод, о том, что синтезированный нанокатализатор активно участвует в процессе образования низших фенолов согласно схеме, представленной на рисунке 2.

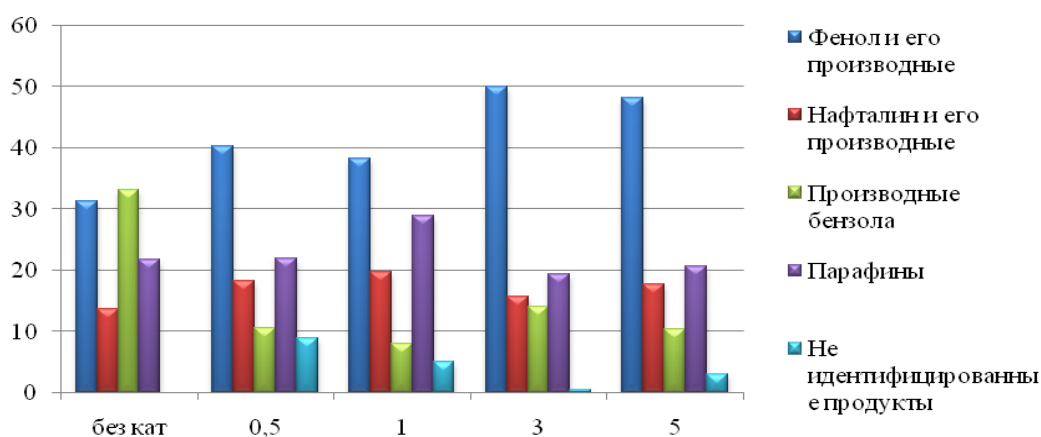


Рисунок 1. Влияние нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на выход продуктов гидрогенизации широкой фракции до 270°С

Результаты влияния нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на выход продуктов гидрогенизации широкой фракции до 270°С, показывают, что концентрация фенола и его производных увеличилась с 28% от исходного содержания во фракции ПКС к.к.175°С до 50% при добавлении от

3% катализатора. Содержание парафинов достигает экстремума в добавлении 1% катализатора, и составляет 28,9%, что является выше концентрации исходной фракции ПКС к.к.175<sup>0</sup>С – 11,7%. Видимо, это связано со снижением скорости гидрирования и повышением скорости расщепления с ростом насыщенности углеводорода, как представлено на схеме на рисунке 2.

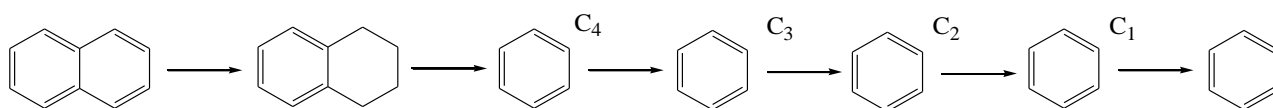


Рисунок 2. Схема расщепления нафталина

Поведение других высококонденсированных углеводородов в процессе гидрогенизации [4] аналогично позволяет считать, что в данном процессе расщепляются не исходные углеводороды, а продукты их гидрирования. В процессе деструктивной гидрогенизации ароматические углеводороды практически не поддаются конденсации. Из шестичленных углеводородов дегидрированию не поддаются такие соединения, в которых оба водородных атома, находящиеся у одного из углеродных атомов, замещены какими-либо радикалами, а также соединения, имеющие внутренний мостик. Пятичленные и семичленные циклы при этих условиях не дегидрируются, поэтому реакция каталитического дегидрирования протекает избирательно. Нанокатализатор в присутствии водорода размыкает пентаметиленовое кольцо, которое при дегидрировании переходит в ароматический углеводород. В связи с этим, геометрия влияния нанокатализатора не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба. Отдельные неоднородности рельефа поверхности имели модуляции по высоте 619 нм, а средняя квадратичная шероховатость поверхности Rq характеризовалась размером 3,27 нм. Видимо, причина некоторого увеличения шероховатости поверхности связано с меньшим влагосодержанием.

Органические вещества, вступая во взаимодействие с реакционными центрами, дезактивируют их, уменьшение количества катализатора уменьшает выход продуктов гидрирования, а выход продуктов деструкции увеличивает.

Сравнение результатов широкой фракции с к.к. 270<sup>0</sup>С, представленные в таблице 2 и на рисунке 1, полученной в процессе гидрогенизации фракции ПКС с к.к.175<sup>0</sup>С, в присутствии нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве от 0,5% до 5% в среде водорода, позволяет заключить, что степень конверсии гидрогенизата выше (до 88,49%), чем при проведении процесса без участия катализатора (81,31%). Проведенные исследования демонстрируют высокую эффективность применения нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе гидрооблагораживания.

Таким образом, нами проведена оценка влияния нанокатализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на выход гидрогенизата широкой фракции ПКС до 270<sup>0</sup>С в процессе гидрогенизации фракции ПКС с к.к.175<sup>0</sup>С. По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что наноразмерный катализатор способствует химической деструкции ОМУ в составе широкой фракции до 270<sup>0</sup>С ПКС.

#### СПИСОК ИСПОЛЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Рябов В.Д. Химия нефти и газа. - М.: ИД «Форум», 2009. – 335 с.
- 2 Кричко А.А., Гидрогенизация угля в СССР. – М.: Библиотечка инженера, 1984. – 47с.
- 3 Кричко А.А., Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива. - 2006. - №5.- С. 22-29.
- 4 Калечиц И.В. Моделирование ожигения угля. – М: ИВТАН, 1999. – 229 с.

Г.Н. Мусина, Г.Ш. Жаксыбаева, М.И. Байкенов, Ж.А. Журинтаев

**Бастапқы тас көмір шайырының жеңіл фракциясын нанокатализатор қатысында каталитикалық гидрогенизациялау**

**Аңдатпа.** Мақалада бастапқы тас көмір шайырының жеңіл фракциясының каталитикалық гидрогенизациясы сипатталған. Процесстің өту шарттарын таңдау іске асырылған.  $Fe_2O_3$  нанокатализаторын әр түрлі қатынаста қолдана отырып гидрогенизациялау процесі келтірілген. Қайнау соңы  $175^{\circ}C$  болатын бастапқы тас көмір шайырының фракциясын гидрогенизациялау процесі барысында  $Fe_2O_3$  нанокатализаторының бастапқы тас көмір шайырының кең фракциясының гидрогенизат шығысына әсері анықталған. Жүргізілген зерттеулер гидрожетілдіру барысында  $Fe_2O_3$  нанокатализаторын қолдану тиімділігінің жоғары болатындығын көрсетті.

**Түйін сөздер:** гидрогенизациялық процесстер, нанокатализатор, бастапқы тас көмір шайыры, гидрожетілдіру.

G. Musina, G. Zhaxsybayeva, M. Baikenov, Zh. Zhurintayev

**Catalytic hydrogenation of light fractions primary coal tar in the presence nanocatalysts**

**Abstract.** The article describes the catalytic hydrogenation the light fraction of primary coal tar. Selecting the conditions of the process. Spend a hydrogenation process using  $Fe_2O_3$  nanocatalyst in various ratios in a hydrogen atmosphere. The effect of  $Fe_2O_3$  nanocatalyst output hydrogenation broad fraction of PCT to  $270^{\circ}C$  in the process of hydrogenation PCT faction with b.e.  $175^{\circ}C$ . Studies have shown high efficiency of  $Fe_2O_3$  nanocatalyst during hydroforming.

**Keywords:** hydrogenation processes nanocatalyst, primary coal tar, hydroforming, an organic mass of coal.

УДК 541.1:662.237.1

Г.Н. МУСИНА, М.К. ИБАТОВ, М.И. БАЙКЕНОВ, Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА  
(Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан)

**ОПТИМИЗАЦИЯ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ  
ТОО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОС»**

**Аннотация.** Рассмотрена оптимизация кавитационной обработки каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкос». Проведены опыты на аппарате РПК с изучением зависимости выхода фракции до 270°C из каменноугольной смолы предварительно обработанной с помощью РПК. На основании опытных исследований установлены оптимальные условия кавитационной обработки каменноугольной смолы.

**Ключевые слова:** кавитационная обработка, аппарат РПК, зависимость выхода фракции, каменноугольная смола.

Для определения оптимальных условий кавитационной обработки каменноугольной смолы были проведены экспериментальные работы с использованием метода математического планирования эксперимента и путем статистической обработки экспериментальных данных с выводом обобщенного уравнения по Протодьяконову-Малышеву [1-3]. Опыт проводили на аппарате РПК. В качестве критерия оценки влияния РПК использовали выход фракции до 230°C, которая была получена с помощью фракционирования обработанной каменноугольной смолы. Эксперименты проводились по матрице представленной в таблице 1.

Таблица 1. Матрица 4-факторного планирования эксперимента на 5 уровнях

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	У <sub>эк</sub> , %	У <sub>п</sub> , %
1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	14,4	12,5
2	1	3	3	3	17,3	25,9
3	1	2	2	2	18,0	23,0
4	1	5	5	5	12,5	16,5
5	1	4	4	4	23,4	22,8
6	3	1	3	2	10,4	18,3
7	3	3	2	5	24,3	25,6
8	3	2	5	4	22,5	20,7
9	3	5	4	1	21,1	18,4
10	3	4	1	3	10,5	17,1
11	2	1	2	4	20,3	17,6
12	2	2	5	1	18,4	22,6
13	2	3	4	3	17,1	22,7
14	2	5	1	2	12,2	13,6
15	2	4	3	5	18,4	24,4
16	5	1	5	3	16,3	15,7
17	5	3	4	2	18,1	24,9
18	5	2	1	5	14,1	16,9
19	5	5	3	4	10,1	19,6
20	5	4	2	1	28,1	23,8



Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7
21	4	1	4	5	12,1	17,2
22	4	3	1	4	20,1	18,4
23	4	2	3	1	18,1	24,2
24	4	5	2	3	16,3	18,9
25	4	4	5	2	26,1	21,1

В таблице 10 колонки:  $Y_{эк}$ , % – это выход фракции до 230°C из каменно-угольной смолы предварительно обработанный с помощью РПК;  $Y_n$ , % – это расчетное значение выхода фракции до 230°C из каменноугольной смолы, которая была рассчитана по обобщенному уравнению Протодьяконова-Малышева. Переменные факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 2. Результаты оценивались по функции выхода фракции до 230°C из каменноугольной смолы. После проведения матричных экспериментов, осуществлялась выборка и подбор частных зависимостей. В основе приема подбора аппроксимирующей функции лежит метод наименьших квадратов.

Таблица 2. Уровни изучаемых факторов и интервалы их варьирования

Факторы	Уровни				
	1	2	3	4	5
$X_1$ – количество тетралина, %	2	4	6	8	10
$X_2$ – продолжительность, мин	1	2	3	4	5
$X_3$ – количество катализатора (оксид железа), %	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$X_4$ – концентрация воды, %	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

В начале точки аппроксимировались на уравнении прямой. При этом, если эта модель оказывалась адекватной со значимыми коэффициентами корреляции  $R > 0,66$  [2], и его значимости  $t_R > 2$  [4], то она сохранялась, в случаи, не адекватности – переходили к моделям более высоких порядков. Дополнительно использовали информацию, связанную с физическим смыслом изучаемой зависимости. Точечные графики и кривые аппроксимации для оптимизации процесса по проценту выхода фракции до 230°C из каменноугольной смолы (предварительно обработанная с помощью РПК) приведены на рисунке 1.

Каждую из частных функций проверяли на значимость, используя коэффициент нелинейной множественной корреляции и его значимость для 5%уровня [2,4].

Расчетные значения всех частных зависимостей их значимость приведены в таблице 3. Определив значимость частных функций, составили обобщенное уравнение Протодьяконова-Малышева по каждому параметру оптимизации:

$$Y_n = \prod_{i=1}^n Y_i \quad (1)$$

где  $Y_n$  – обобщенная функция;

$Y_i$  – частная функция;

$\prod_{i=1}^n$  – произведение всех частных функций;

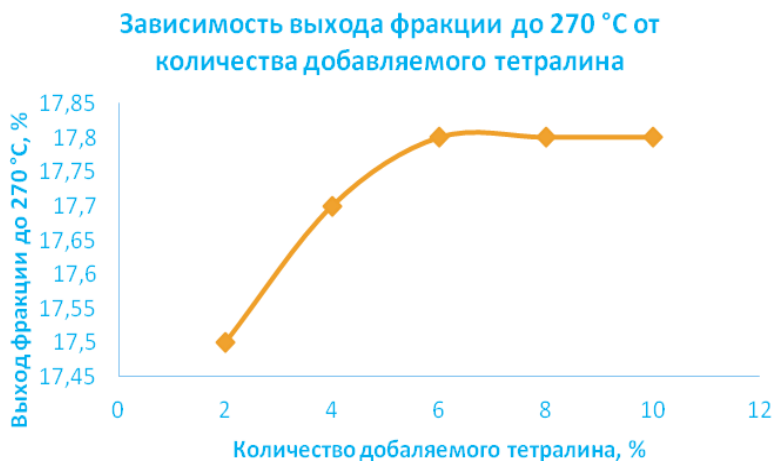
## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

$\bar{O}_{\text{нд}}$  – общее среднее всех учитываемых значений;

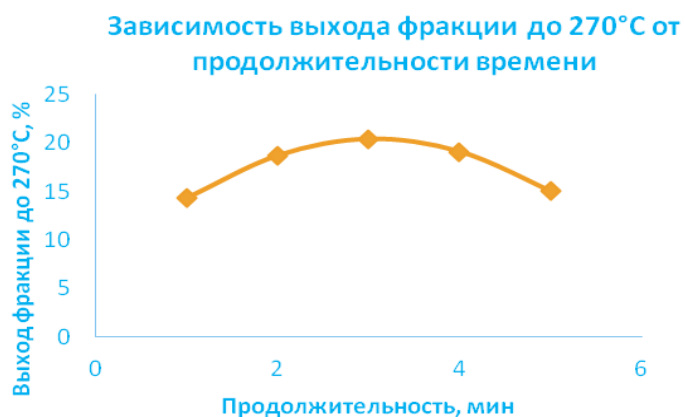
$n$  – число факторов частных функций.

С учетом исключения частной зависимости  $Y_4$  получим:

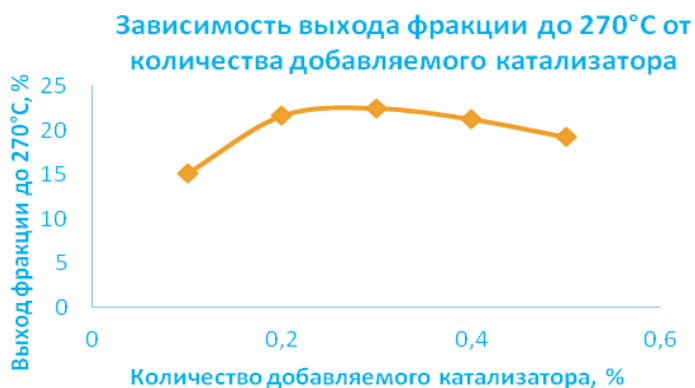
$$Y_n = (17,39 + 0,1942 \ln \delta_1) \cdot (6,82 + 8,84\delta_2 - 1,44\delta_2^2) \cdot (\bar{O}_3 / 0,0054 + 0,0046\bar{O}_3 + 0,07\bar{O}_3^2) \cdot 18,6^{-2} \quad (2)$$



а)



б)



в)

Рисунок 1. (а,б,в) – Частные зависимости выхода фракции до 270°С из каменноугольной смолы предварительно обработанная с помощью РПК

## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Обобщенное уравнение (2) проверялось на значимость путем сравнения вычисленных результатов по обобщенному уравнению (1) с экспериментальными данными, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Расчетные значения частных функций их значимость

Функции	Уровни					R	t <sub>R</sub>
	1	2	3	4	5		
$Y_1 = 17,39 + 0,1942 \ln X_1$	17,5	17,7	17,8	17,8	17,8	0,93	11,56
$Y_2 = 6,82 + 8,84 X_2 - 1,44 X_2^2$	14,3	18,7	20,4	19,1	15,0	0,99	15,31
$Y_3 = X_3 / 0,0054 + 0,0046 X_3 + 0,07 X_3^2$	15,2	21,6	22,4	21,2	19,2	0,99	17,11

Проверка на значимость аппроксимирующих функций с использованием коэффициента нелинейной корреляции и его значимости для 5% уровня показал, что они оказались значимые для всех частных функций, а для частной функции  $Y_4$  концентрация воды в каменноугольной смоле оказалась незначимой.

На основании проведенных исследований установлены следующие оптимальные условия кавитационной обработки каменноугольной смолы:

- количество добавляемого тетралина в каменноугольную смолу 8%;
- продолжительность 4 мин;
- количество добавляемого катализатора в каменноугольную смолу 0,4 %.

Таким образом, процесс кавитационной обработки каменноугольной смолы в оптимальных условиях, осуществляется с выходом фракции с температурой кипения до 230°C – 26,4%.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Малышев В.П. Вероятностно-детеминированное планирование эксперимента. - Алма-ата.: Наука, 1981. – 116 с.
- 2 Дукарский О.М., Закурдаев А.Г. Статистический анализ и обработка данных на ЭВМ «Минск-22». - М.: «Статистика», 1971. – 18 с.
- 3 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. - Алма-ата.: Наука, 1977. – 36 с.
- 4 Сиськов В.И. Корреляционный анализ и экономических исследованиях. - М.: «Статистика», 1975. – 21 с.

Г.Н. Мусина, М.К. Ибатов, М.И. Байкенов, Г.Ш. Жаксыбаева

#### «Сары-Арқа арнайы кокс» ЖШС тас көмірлі шайырын кавитациялықты өңдеуді оңтайлау

**Аңдатпа.** «Сары-арқа арнайы кокс» ЖШС тас көмірлі шайырын кавитациялықты өңдеуді оңтайлау мәселесі қарастырылған. РПК көмегімен алдын-ала өңделген тас көмірлі шайырдан 270<sup>0</sup>С дейінгі фракциялық шығымның тәуелділігін зерттеумен РПК аппаратында тәжірибелер орындалған. Тәжірибелі зерттеулер негізінде тас көмірлі шайырды кавитациялықты өңдеуді оңтайлау жағдайлары анықталған.

**Түйін сөздер:** кавитациялық өңдеу, РПК аппараты, фракцияның шығым тәуелділігі, тас көмірлі шайыр.

G.N. Musina, M.K. Ibatov, M.I. Baikenov, G.Sh. Zhaxsybayeva

**Optimization of cavitation processing of coal tar by llp “Sary-Arka spetskos”**

**Abstract.** The optimization of cavitation processing of coal tar by LLP “Sary-arka Spetskos” is considered. Experiments were performed on the machine with the use of RPC equipment with study of dependence of the fraction to 270 °C from coal tar, pretreated with the RPC equipment. On the basis of experimental research, the optimal conditions for cavitation processing of coal tar were identified.

**Keywords:** cavitation treatment, RPC equipment, the dependence of fractions output, stone-coal tar.

УДК 622.742

Г.М. ЖУМАНАЗАРОВА, Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА, В.В.МЕРКУЛОВ, Г.Н. МУСИНА  
(Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан)

### СИНТЕЗ ВИНИБУТИЛОВГО ЭФИРА НА СОВМЕЩЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Аннотация.** В данной работе изучался синтез винилбутилового эфира на совмещенной каталитической системе из ацетилена и бутилового спирта. Описаны основные промышленные способы получения виниловых эфиров. Были проведены опыты чтобы определить зависимость выхода эфира-сырца от концентрации каталитического раствора. По результатам исследования сделаны выводы об основных преимуществах предлагаемого способа винилирования.

**Ключевые слова:** винилбутиловый эфир, каталитический раствор, себестоимость, щелочь.

Основные направления развития химической промышленности состоят, с одной стороны, в поиске новых соединений и материалов, а с другой – в повышении эффективности производства существующей номенклатуры химической продукции. Эффективность по существу определяется экономикой, и ее повышение обеспечивается снижением затрат сырья и материалов, энергии, капитальных вложений и повышением производительности труда.

Существуют разные пути влияния на перечисленные составляющие эффективности с целью ее повышения. Есть известные инженерные приемы, к которым относятся рекуперация энергии, использование тепла с помощью котлов-утилизаторов, оптимизация технологических схем разделения и выделения продуктов по минимуму затрат, улавливание и рекуперация отходов и др. Не менее важным, а часто наиболее кардинальным в повышении эффективности химического производства является открытие новых реакций и каталитических систем, а также выяснение детального механизма протекающих реакций, позволяющее найти пути осуществления процесса с максимальной эффективностью [1].

В данной работе изучался синтез винилбутилового эфира на совмещенной каталитической системе из ацетилена и бутилового спирта.

Виниловые эфиры служат потенциальным источником разнообразных продуктов и материалов с уникальным набором свойств. Полезные свойства этих соединений привлекают внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники. На основе виниловых эфиров созданы и создаются синтетические волокна и пластмассы, флотореагенты и экстрагенты, препараты для медицины и сельского хозяйства. Быстро возрастает использование виниловых эфиров в таких важных отраслях, как производство полимеров, лаков и красок, смазочных материалов, покрытий, адгезивов и т.д. [2].

Винилирование спиртов можно проводить как под избыточным давлением ацетилена, так и при атмосферном давлении при условии, если температура кипения спирта выше температуры синтеза.

Винилирование спиртов при атмосферном давлении

Винилирование при атмосферном давлении можно вести и в жидкой фазе, и в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Наибольшее распространение получил жидкофазный синтез в барботажных реакторах. Без растворителя в таких реакторах можно винилировать спирты с т. кип. 393 К и выше. Катализаторами реакции служат гидроксиды щелочных металлов: NaOH, KOH, LiOH или их алкоголяты. Процесс осуществляют при 453-473 К. Выход эфира за один проход достигает 75% [3].

Винилирование спиртов при повышенном давлении

Основной способ получения поливиниловых эфиров в промышленности – винилирова-

## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

ние спиртов при повышенном давлении ацетилена в присутствии гидроксидов щелочных металлов или их алкоголятов при повышенных температурах в среде растворителя ацетилена или без него.

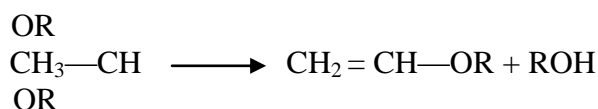
Промышленное производство поливиниловых эфиров стало возможным после разработки безопасной технологии синтеза эфиров на основе ацетилена при повышенных температурах и давлении, поскольку при повышенном давлении ацетилен обладает способностью к спонтанному разложению. Разложение может закончиться взрывом, если поблизости имеется сильный источник энергии, причем взрыв происходит даже при отсутствии воздуха. Работы В. Реппе и его школы наметили два общих метода предотвращения взрывного разложения ацетилена.

Если необходимо использовать ацетилен с относительно небольшим парциальным давлением, его можно разбавлять инертным газом, например, азотом или пропаном. Степень разбавления должна быть достаточной для обеспечения безопасного ведения процесса: она зависит от температуры, природы газа-разбавителя и давления процесса.

Однако этот метод неприменим, когда требуется высокое парциальное давление ацетилена. В этом случае свободное реакционное пространство в аппаратах ограничивают до минимума и для подвода ацетилена используют трубы малого диаметра, а трубопроводы диаметром более 25 мм заполняют насадкой типа стальных колец Рашига диаметром 12,5 мм или еще меньше. Такое разбиение свободного пространства в аппаратах весьма эффективно предотвращает образование и распространение взрывной волны. В таком случае вместо взрывного разложения ацетилена происходит его медленное разложение, сопровождающееся 12-кратным повышением давления по сравнению с первоначальным [4].

Другие методы получения простых виниловых эфиров

Пиролиз ацеталей ацетальдегида. Виниловые эфиры могут быть получены пиролизом ацеталей ацетальдегида при 473-673 К над катализатором – мелкораздробленным благородным металлом:

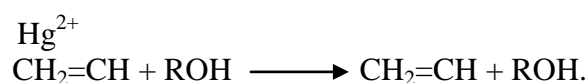


Например, винилэтиловый эфир получают пропуская пары диэтилацетала ацетальдегида через палладий на асбесте при 543 К, а н-винилбутиловый эфир из дибутилацетала – при 573 К.

Применяемые для пиролиза ацетали получают взаимодействием ацетальдегида с соответствующими спиртами. Реакция легко протекает с первичными спиртами, но довольно трудно с вторичными.

Несмотря на такие недостатки процесса, как многостадийность, необходимость предварительного синтеза ацеталей, применение дорогостоящего катализатора, высокая температура синтеза, пиролиз виниловых эфиров соответствующих ацеталей ацетальдегида осуществляется в промышленном масштабе [5].

Переэтерификация. Виниловые эфиры получают также реакцией обмена низших винилалкиловых эфиров с соответствующим спиртом. Синтез осуществляется как в жидкой, так и в паровой фазах, реакция катализируется солями ртути:



Переэтерификацию в жидкой фазе проводят простым смешением реагентов вместе с катализатором и выдерживанием смеси при комнатной температуре в течение длительного

## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

времени. Степень конверсии в соответствующий эфир можно увеличить, непрерывно удаляя образующийся спирт из сферы реакции.

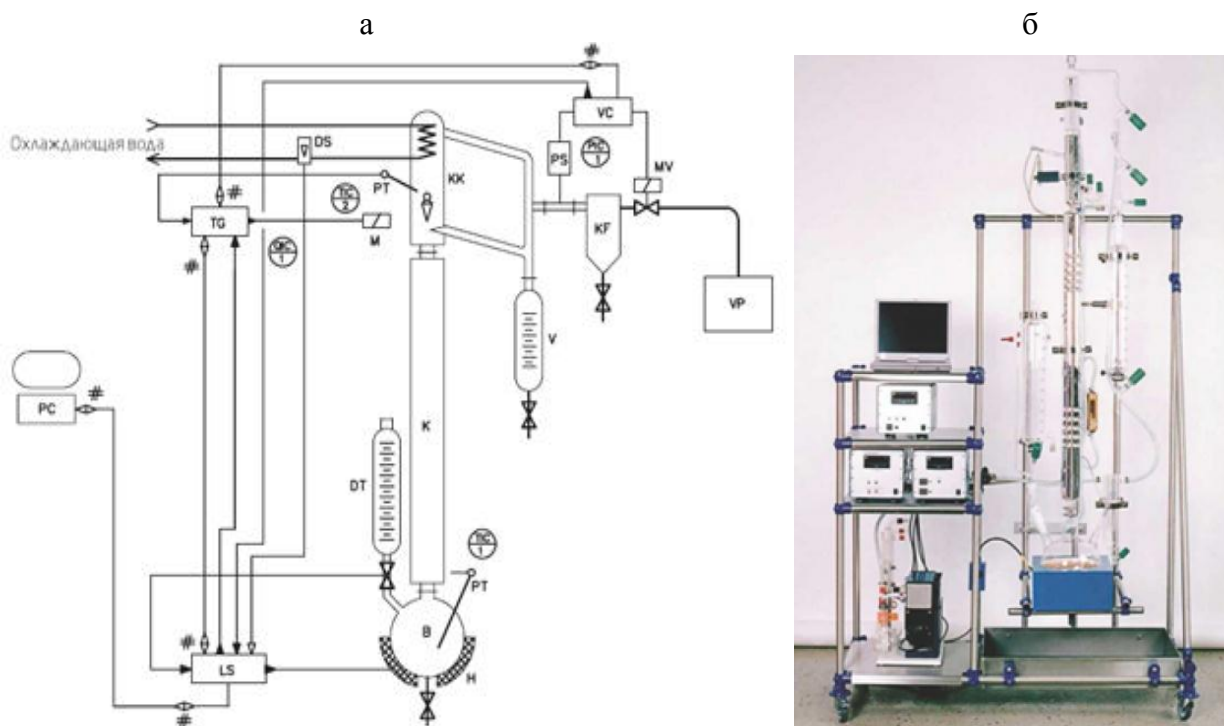
Переэтерификацию в паровой фазе проводят при 523-573 К.

Получение из этилена и спиртов простые виниловые эфиры получают также взаимодействием соответствующих спиртов и этилена в присутствии комплексов двухвалентного хлорида палладия или металлического палладия [6].

Из сравнения способов получения виниловых эфиров очевидно, что их синтез из ацетилена и соответствующих спиртов при атмосферном давлении является наиболее эффективным. Достоинства этого способа: высокий выход продукта, непрерывность и одностадийность, доступность и низкая стоимость сырья. Все другие процессы протекают при высоких температурах в присутствии дорогостоящих катализаторов и требуют предварительного синтеза либо ацеталей ацетальдегида, либо винилалкиловых эфиров

В данном исследовании за счет использования совмещенных катализаторов определяется возможность снижения себестоимости продукции, поскольку экономия материальных и энергетических затрат и уменьшение количества не утилизируемых отходов – одно из важнейших направлений совершенствования химических производств.

На основе патента №22769 были проведены опыты синтеза винилбутилового эфира. Синтез виниловых эфиров ведется в кожухотрубном реакторе барботажного типа с наружными циркуляционными трубами для циркуляции катализаторного раствора.



В – Перегонная колба; DS – Датчик слежения за расходом; DT – Капельная воронка; Н – Колбонагреватель; К – Насадочная колонна; KF – Охлаждаемая ловушка; КК – Головка колонны; LS – Контроллер мощности; М – Электромагнит для управления обратным потоком; MV – Электромагнитный клапан для запираания вакуума; PC – ПК; PS – Датчик вакуума; Pt – Датчик температуры Pt 100; TG – Таймер; V – Сборник с нанесенными делениями; VC – Контроллер вакуума; VP – Вакуумный насос

Рисунок 1. Экспериментальная установка синтеза винилбутилового эфира

## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Ацетилен поступает в реактор через распылитель специальной конструкции, установленный внизу кубовой части реактора, увлекая катализаторный раствор, поступает в трубчатку, которая установлена в средней части реактора и служит для создания режимной температуры. Температура поддерживается подачей пара в межтрубное пространство трубки. Для уменьшения уноса бутанола и укрепления концентрации эфира в верхней части реактора установлены змеевиковые тарелки, охлаждение которых происходит циркулирующей оборотной водой [7,8].

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Некоторые исследователи использовали аналогичную установку.

Во избежание переброса катализаторного раствора, в реакторе имеется верхняя полая часть, снабженная специальными отбойниками.

Перед пуском реактор заполняют катализаторным раствором NaOH на 1/3 общего объема с добавлением 10% KOH в качестве сокатализатора. Полученный винилбутиловый эфир полимеризуют при температуре (10-25°C) в растворе бензина марки «Нефрас». Результаты эксперимента, демонстрирующие зависимость выхода эфира-сырца от концентрации катализаторного раствора, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость выхода эфира-сырца от концентрации катализаторного раствора

Концентрация катализаторного раствора	стандартный NaOH	5%	6%	7%	8%	9%	10%
Выход эфира-сырца	65%	68%	72%	78%	85%	85%	85%

На рисунке 2 данные результаты представлены в виде диаграммы.

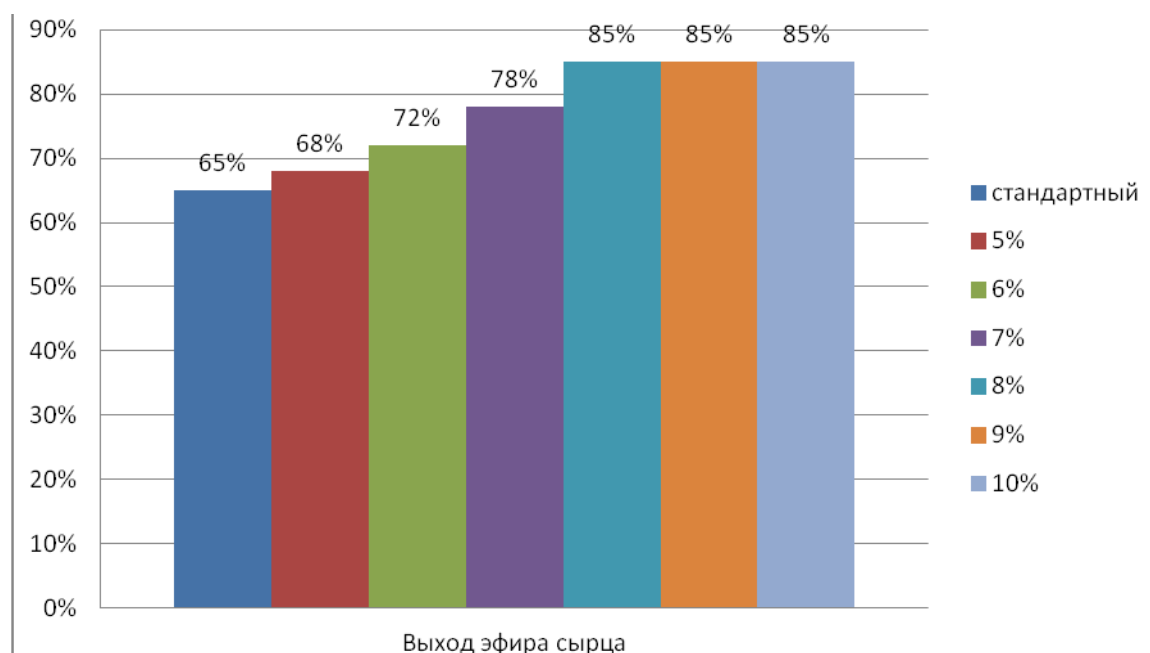


Рисунок 2. Диаграмма зависимости выхода эфира-сырца от концентрации катализаторного раствора

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы об основных преимуществах предлагаемого способа винилирования. Они заключаются в следующем:

- увеличен выход винилбутилового эфира-сырца до 85%;



## Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

- процесс вели при пониженном содержании щелочи в диапазоне 5-8% масс. КОН, реакция проходила в мягких условиях без выбросов и не сказалось на выходе эфира-сырца;
- полученный ВБЭ используется для синтеза полимеров с молекулярной массой 100000 – 800000 с использованием эфиратов хлорного олова, хлорного алюминия, сульфат алюминия;
- полимеризация ВБЭ может проводится при пониженных температурах (10-25°C);
- низкая температура позволяет значительно сэкономить количество энергии, что положительно сказывается на себестоимости продукции;
- изменяя концентрацию мономера в растворителе можно получать полимеры с заданной молекулярной массой с узким массомолекулярным распределением;

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. – М.: Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2004. – 400 с.
- 2 Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. 2002-605с.<http://www.alleng.ru/d/chem/chem303.htm>
- 3 Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. — М.: Наука, 1981.-319с.
- 4 Trofimov B.A. Acetylene and its Derivatives in Reactions with Nucleophiles: Recent Advances and Current Trends. Current Organic Chemistry. – 2002. – V.6. – № 13. – P. 1121–1162.
- 5 Шостаковский М. Ф., Трофимов Б. А., Атавин А. С., Лавров В. И. Методы синтеза простых виниловых эфиров, содержащих функциональные группы и гетероатомы // Успехи химий. 1968. -Т. 27, вып. 11. - С. 2070-2093.
- 6 Лебедев Н.Н. Технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
- 7 И.П. №22769 Способ получения полимера на основе винилбутилового эфира.
- 8 Москвина А.В. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006.

Г.М. Жуманазарова, Г.Ш. Жаксыбаева, В.В.Меркулов, Г.Н. Мусина

#### **Винилбутил эфирін біріктірілген катализаторлар арқылы синтездеу**

**Аңдатпа.** Бұл жұмыста ацетилен мен бутил спиртінен біріктірілген катализаторлар арқылы алынатын винилбутил эфирінің синтезі зерттелді. Винил эфирлерін өндірудің негізгі өндірістік әдістері сипатталған. Катализатор ерітіндісі концентрациясынан шикі эфир шығымы байланысын анықтау үшін тәжірибелер жүргізілді. Зерттеудің нәтижесі бойынша ұсынылып отырған винилдеу әдісінің негізгі артықшылықтары жқнінде қорытындылар жасалды.

**Түйін сөздер:** винил-бутилді эфир, катализатор ерітіндісі, өзіндік құн, сілті.

G.M. Zhumanazarova, G.Sh. Zhaksibayeva, V.V. Merkulov, G.N. Musina

#### **Synthesis of vinyl butyl ether to the combination of catalysts**

**Annotation.** In this paper we studied the synthesis of vinyl butyl ether to the combined catalyst system of acetylene and butyl alcohol. Described the basic industrial methods for producing vinyl esters. Experiments to determine the dependence of the yield of raw ether concentration of the catalyst solution were carried out. According to the results of the study conclusions about the main advantages of the proposed method vinylation

**Keywords:** vinyl butyl ether, the catalyst solution, the cost, the alkali.

УДК 541.1:662.237.1

Г.Н. МУСИНА, М.К. ИБАТОВ, М.И. БАЙКЕНОВ, Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА  
(Карагандинский государственный индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ КАВИТАЦИОННОГО  
ВОЗДЕЙСТВИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

**Аннотация.** Рассмотрены физико-химические процессы кавитационного воздействия в жидких средах. Приведено понятие кавитации, рассмотрена кавитационная область на конкретном примере с акцентом на влияние сторонних условий на развитие и интенсивность кавитации. Рассмотрены данные, касающиеся каталитической гидрогенизации углей в присутствии различных катализаторов, каталитических добавок в среде доноров водорода и кавитационных воздействий.

**Ключевые слова:** кавитационная область, парогазовые пузырьки, раствор, кавитационное воздействие, частицы.

Кавитация (от латинского *cavitas* – пустота), образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения  $p_{кр}$  (в реальной жидкости  $p_{кр}$  приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре) [1,6,12,20].

Под кавитацией в жидкости понимают образование заполненных паром и газом полостей или пузырьков при локальном понижении давления в жидкости до давления насыщенных паров. Соотношение содержания газа и пара в полости может быть различным (теоретически от нуля до единицы). В зависимости от концентрации пара или газа в полости их называют паровыми или газовыми. Необходимо отметить, что понижение давления в жидкости до давления насыщенных паров возможно также при кипении или вакуумировании жидкости, но эти процессы распространяются по всему объему жидкости в отличие от кавитации, которая имеет ограниченную область. Кавитационная каверна, заполненная паром и газом в различных источниках, называется полостью, пузырьком, пузырьком, сферой и т.п.

Когда разрушаются кавитационные пузыри, энергия жидкости сосредотачивается в очень небольших объемах. Тем самым, образуются места повышенной температуры и возникают ударные волны, которые являются источниками шума. При разрушении каверн освобождается много энергии, что может вызвать основные повреждения. Кавитация может разрушить практически любое вещество [3,4,8].

Стабильное существование парогазовых пузырьков объясняется тем, что на поверхности пузырька имеются равномерно распределенные одноименные заряды, обусловленные находящимися в жидкости ионами. Отталкивание этих зарядов предотвращает смыкание пузырька.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы  $\cdot\text{H}$  и  $\cdot\text{OH}$ , ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных комбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Возникающие в системе активные частицы после перехода в раствор сольватируются и реагируют с растворенными веществами. На этой стадии, когда осуществляется косвенное воздействия акустических колебаний, на ход процесса могут оказывать влияние практически только химически активные газы –  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .

## **Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

На примере *n*-декана и *n*-октана [2] показана принципиальная возможность эффективного протекания процессов химической деструкции углеводородов по типу термического крекинга в условиях воздействия импульсных нагрева и высокого давления в зоне кавитации. Поиск эффективных процессов деструкции (пиролиза) углеводородов, доступных для реализации на малогабаритных установках, давно ведется многочисленными группами исследователей. Одним из перспективных направлений считается разработка реакторов кавитационного типа, в которых кавитационные пузырьки выполняют роль реакторов с высокими внутренними температурой и давлением. Основным условием термического крекинга (термолиза), а также окисления молекулярным кислородом (аутоокисление) углеводородов в классических технологиях является повышение температуры реагентов минимум до 400-600°C и давления до 2-4 МПа во всем обрабатываемом объеме. Данное условие не является обязательным для реакторов кавитационного типа, так как аналогичные процессы могут идти внутри и в окрестности схлопывающихся пузырьков, содержащих реагирующий субстрат в газовой фазе. Пузырек ведет себя как реактор, в котором периодически (десятки тысяч раз в секунду) температура поднимается до уровня, намного превышающего необходимый для реакции. Достижимые условия длятся доли микросекунды. Однако, несмотря на короткое время воздействия и малое количество реагирующего в отдельном пузырьке вещества, при определенных условиях общий выход продуктов реакции может составить заметную величину.

Известно, что аналогичные реакции жидко- и газофазного окисления углеводородов, протекающие в классическом высокотемпературном режиме, реализованы в ряде промышленных процессов [14,16].

Лимитирующей стадией реакции термолиза насыщенных углеводородов (алканы) является разрыв связей С-С или С-Н с образованием свободных радикалов. При достаточной глубине этого превращения (до 0,1-1%) реакция в целом может существенно ускоряться, потому что протекает по цепному механизму. Причем вероятность распада длинных углеводородных цепей существенно выше (в 2-5 раз), чем коротких, что гарантирует преимущественный распад тяжелых фракций нефти и газоконденсата. Средняя энергия, необходимая для разрыва одной С-С связи составляет 3,6 eV (346 кДж/моль), что эквивалентно средней энергии фотона, испускаемого черным телом с температурой 36000°C. Очевидно, что получение таких температур внутри кавитационных пузырьков если и возможно, то требует особых условий и подбора режимов работы кавитаторов [10,14].

В настоящее время нет удовлетворительной модели кавитационной области, адекватно описывающей ее поведение и поведение принадлежащего к ней отдельного кавитационного пузырька [9,15,21]. Поведение кавитационной области зависит от многих явлений и факторов: размножение и коагуляция (коалесценция) пузырьков; их взаимодействие; изменение характера пульсаций пузырька за счет ударных волн и звукового излучения соседних пузырьков; изменение средних акустических свойств среды; микропотоки внутри кавитационной области и на границе пузырька; распределение зародышей кавитации; газосодержащие. На рисунках 1 и 2 показаны кавитационные области, образованные в ультразвуковом излучателе и в роторном импульсно-кавитационном аппарате.

В процессе своего жизненного цикла кавитационные пузырьки теряют сферическую форму в большей или меньшей степени в зависимости от максимального радиуса, частоты акустического поля, вязкости, наличия поверхностно-активных веществ.

Наибольшие деформации наблюдаются на заключительной стадии сжатия. Особенно большое влияние имеет соседство твердой стенки или близко расположенного кавитационного пузырька. Различают четыре типа сжатия, потери устойчивости и схлопывания пузырьков в ультразвуковом поле вблизи твердой поверхности. При первом типе схлопывания кумулятивные струи не наблюдаются. При втором и третьем типах схлопывания динамический импульс образуется как результат действия волн давления, распространяющихся от приле-

гающей к поверхности части пузырька, так и действия кумулятивной струи, образующейся при слиянии двух кольцевых струй. При четвертом типе схлопывания динамическое воздействие на твердую стенку оказывает волна давления, распространяющаяся от пузырька, отделенного от поверхности кольцевыми струями. При слиянии этих струй часто возникает кумулятивная струя от твердой поверхности сквозь кавитационный пузырек, что приводит к снижению динамического импульса. С увеличением вязкости жидкости кумулятивные струйки ослабевают [5,7,11,17-19].

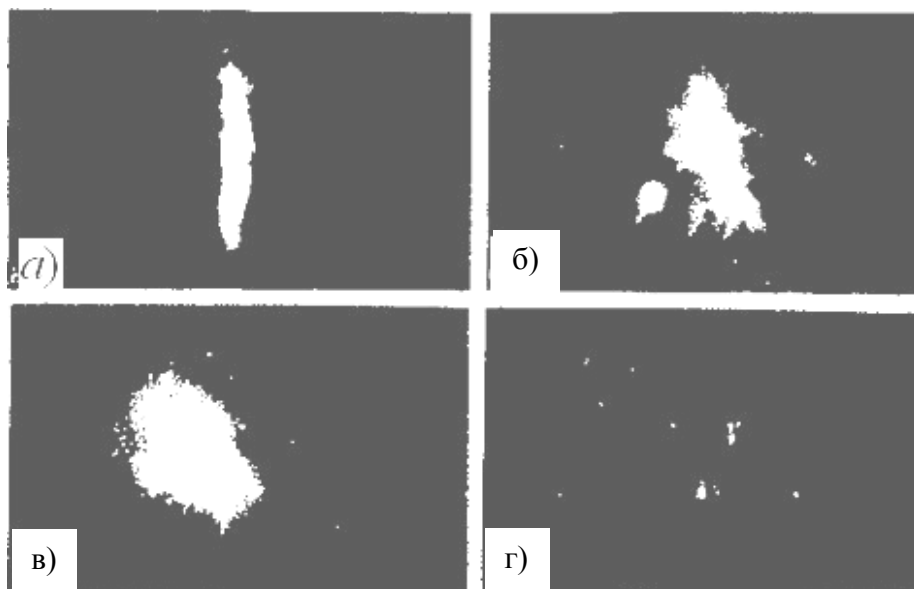


Рисунок 1. Кавитационная область, образованная над ультразвуковым магнестрикционным излучателем при различных статических давлениях:  
 а – 0,9 МПа; б – 0,6 МПа; в – 0,2 МПа; г – 0,1 МПа

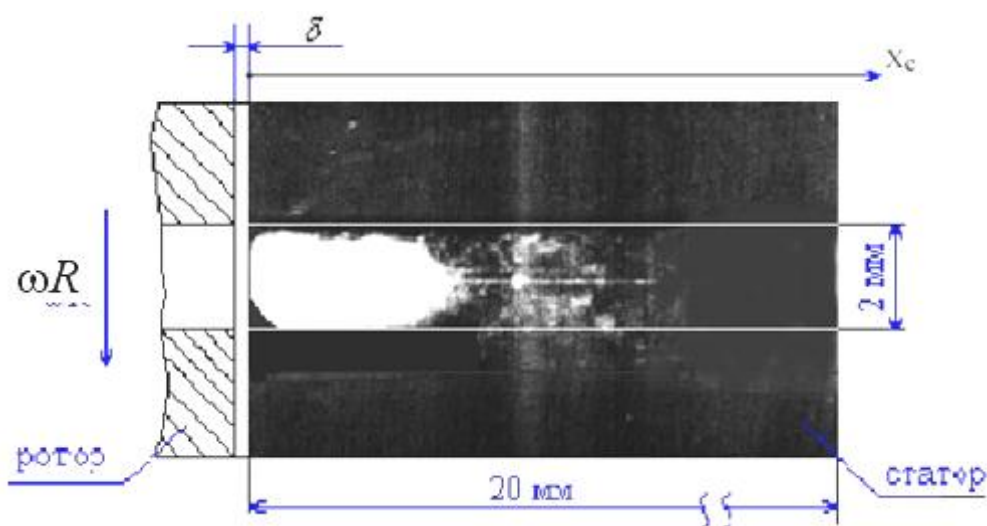


Рисунок 2. Кавитационный кластер, образованный в канале статора роторного импульсно-кавитационного аппарата

## **Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

Помимо кольцевых и радиальных кумулятивных струй кавитационные пузырьки образуют ряд мелких нитеобразных "отростков" и "шероховатостей", длина которых увеличивается по мере сжатия пузырьков.

Для создания кавитационной области используется определенная часть энергии первичного звукового поля. Отношение затраченной энергии к полной энергии первичного поля называется коэффициентом кавитационного использования акустической энергии [17].

Таким образом, кавитационная область представляет собой своеобразный трансформатор мощности, в котором сравнительно медленно накапливаемая энергия высвобождается в течение очень короткого времени, в результате чего мгновенная мощность во много раз превосходит среднюю, вводимую излучателем в кавитационную область.

На развитие и интенсивность кавитации большое влияние оказывают внешние условия и свойства жидкости. При кавитации в дегазированной жидкости в кавитационные пузырьки поступает меньшее количество воздуха, чем в отстоявшейся, что приводит к уменьшению демпфирующего эффекта парогазовой смеси в пузырьке при его смыкании и возрастании давления в ударной волне. Дегазация жидкости приводит к уменьшению области кавитации с одновременным увеличением интенсивности ударной волны, создаваемой кавитационными пузырьками. При повышении температуры давление внутри пузырька, определенное давлением пара и газа, увеличивается, и ударная волна ослабляется, но это также приводит к росту кавитационной области.

Эрозия твердого тела (разрушение поверхности), очистка поверхностей, удаление заусенцев и микронеровностей, диспергирование твердых частиц и эмульгирование осуществляются, в основном, двумя характерными проявлениями кавитации: ударными волнами и кумулятивными струйками, образующимися при схлопывании кавитационных пузырьков.

На поверхностях частиц и твердых тел имеются концентраторы напряжений в виде микротрещин, неровностей поверхности и тому подобное, на которых образуются зародыши кавитации. Под действием звукокапиллярного эффекта и интенсивных микропотоков жидкость проникает в поры и трещины, где при захлопывании кавитационных пузырьков возникает мощная ударная волна, способствующая разрушению материалов. Кумулятивные струйки разрушают поверхность твердого тела за счет кинетической энергии жидкости [11,15,17].

В статье [13] показано, что при кавитационной обработке высоковязкой нефти под влиянием больших локальных градиентов давления, температуры и скорости происходит интенсивное возбуждение отдельных крупных молекул нефти, в результате чего ослабляются межмолекулярные взаимодействия и уменьшаются размеры агрегатов. Попадая в область кавитации, они разрушаются по С-С-связям, что приводит к изменению соотношений различных углеводородов. Массовая доля фракций, выкипающих до 200°C, для контрольного образца высоковязкой нефти составляет 5,4 %, после кавитационного воздействия 13,1 %. Мангистауская и высоковязкая Каражанбасская нефть при различных температурах кавитационной обработки их вязкость снижается на 50-60 %. Однако автор [13] установил, что при некотором времени происходит восстановление реологических свойств нефти, т.е. значение вязкости несколько повышается.

Таким образом, технология кавитационного воздействия на компаундирования масел и бензинов, получения битума, окисления высоковязких нефтей, окисления гудрона, деструкция высоковязкой нефти широко используются в нефтяной и нефтеперерабатывающей нефтехимической промышленности.

Из обзора литературы следует, что смолы полукоксования имеют ряд не устойчивых соединений с гетероатомами, фенолами и ароматическими соединениями которые представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец. Смолы полукоксования заметно отличаются от смол высокотемпературного коксования из-за отсутствия в них высокоуглеродистой составляющей и тем самым смолы полукоксования могут быть использованы в качестве водороднодонорного растворителя в процессе гидрогенизации

угля. Рассмотрены и обсуждены данные, касающиеся каталитической гидрогенизации углей в присутствии различных катализаторов, каталитических добавок в среде доноров водорода и кавитационных воздействий.

В литературе отсутствуют данные по влиянию кавитационного воздействия на каменноугольную смолу и использования широкой фракции каменноугольной смолы в качестве водороднодонорного растворителя в процессе гидрогенизации угля. Этим мы объясняем актуальность данной статьи.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Акуличев Р.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. - М.: Наука, 1978. – 280 с.
- 2 Бесов А.С., Колтунов К.Ю., Брулев С.О., Кириленко В.Н., Кузьменков С.И., Пальчиков Е.И. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов // Письма в ЖТФ. - 2003. – Т. 29, Вып. 5. – С. 71-76.
- 3 Биркгоф Г., Сарантелло Э. Струи, следы и каверны. - М.: Мир, 1964. – 456 с.
- 4 Ивченко В.М., Немчин А.Ф. Применение суперкавитирующих насосов для обработки полуфабрикатов // Прикладная гидромеханика и гидрофизика, 1975. - Вып. 1. – С. 39-50.
- 5 Ивченко В.М. Применение суперкавитирующих насосов для обработки полуфабрикатов // Прикладная гидромеханика и гидрофизика, 1975. - Вып.1. – С. 39-50.
- 6 Кузнецов О.Л., Ефимова С.А. Применение ультразвука в нефтяной промышленности. - М.: Недра, 1995. – 192 с.
- 7 Пат. 20788116 СССР, Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления / Кладов А.Ф.; Патент СССР RU № 2078116 С1, кл. 6С10G 1997.
- 8 Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация 1. - М.: Мир, 1974. – 668 с.
- 9 Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация 2. - М.: Мир, 1974. – 668 с.
- 10 Колпаков Л.Г., Рахматуллин Ш.И. Кавитация в центробежных насосах при перекачке нефтей и нефтепродуктов. - М.: Недра, 1980. – 143 с.
- 11 АС. СССР № 1377281 А1. Способ переработки мазута. / Курочкин А.К., Гимаев Р.Н., Валитов Р.Б. / кл. С10G 7/06, 1984.
- 12 Мачинский А.С., Яхова А., Марутовская Н.Н. Кавитационные аппараты для очистки сточных вод. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 240 с.
- 13 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. - Алматы.: Ғылым, 2001. – Т.2. – 338 с.
- 14 Надиров Н.К., Ковальчук Т.Н. Интенсификация процесса окисления высоковязких нефтей // Вестник НАН РК, 1995. - № 5. - с. 74-77.
- 15 Нумачи Ф., Кобаяси Р., Камияма С. Влияние кавитации на точность показаний водомера Вентури // Труды Американского общества инженеров-механиков. Сер.Д.Техническая механика, 1962. - № 3. – С. 62.
- 16 Патент 3207 РК.С 10С 3/04. Способ получения битумов / Т.Н. Ковальчук, Н.К.Надиров, Н.А.Николенко – 1996. с.ш.
- 17 Перник А. Д. Проблемы кавитации. - Ленинград.: Судостроение, 1966. - 300 с.
- 18 АС. 1748336, СССР. Кавитационный реактор. / Пищенко Л.И., Климерик Н.Г. / 1990, кл. В01 F5/00.
- 19 Рождественский В. В. Кавитация. - Ленинград.: Судостроение, 1977. – 247 с.
- 20 Федоткин И.М., Немчин А.Ф. Использование кавитации в технологических процессах. – Киев.: «Виша школа», 1984. – 68 с.

21 Taniguchi K., Tanibayshi. Cavitation Tests on a Series of Supercavitating Propellers, Proc.1962 Jahr Symp.on Cavitation and Hydraulic Machinery. Sendai (Japan), 1963. – P. 475-497.

Г.Н. Мусина, М.К. Ибатов, М.И. Байкенов, Г.Ш. Жаксыбаева

**Сұйық ортадағы кавитациялық әрекеттің физика-химиялық процестері**

**Аңдатпа.** Сұйық ортадағы кавитациялық әрекеттің физика-химиялық процестері қарастырылған. Кавитация түсінігі, кавитациялық даму және қарқындылықты бөтен жақтардың әрекетіне арналған нақты мысал келтірумен, кавитациялық аумақ қарастырылған. Кавитациялық әсер ету және сутегі донорлық ортадағы каталитикалық қоспалар, әртүрлі катализаторлардың қатысуымен көмірдің каталитикалық гидрогенизациялауына қатысты мәліметтер қарастырылған.

**Түйін сөздер:** кавитациялық аумақ, булы газды түйіршіктер, ертінді, кавитациялық әсер, бөлшектер.

G.N. Musina, M.K. Ibatov, M.I. Baikenov, G.Sh. Zhaxsybayeva

**Physico-chemical processes of cavitation influence in liquid areas**

**Abstract:** The physicochemical processes of cavitation in liquids are investigated. The author addresses to the notion of cavitation, and investigates the cavitation area on a specific example, with emphasis on the influence of external conditions on the development and intensity of cavitation. The considered data relate to the catalytic hydrogenation of coal in the presence of various catalyst, catalyst additives among hydrogen donors and cavitation effects.

**Keywords:** cavitation area, steam bubbles, solution, cavitation influence, particles.