

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Астраханский государственный технический университет»

На правах рукописи



Марышева Марина Александровна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ОЧИСТКЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПАРАФИНА
ИЗ НЕФТИ, А ТАКЖЕ ПАРАФИНИЗАЦИИ
УПАКОВОЧНЫХ ПЛЕНОК**

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника
(технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Нугманов А.Х.-Х.

Астрахань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| Глава 1 Современное состояние теории, техники и технологии пищевого парафина для получения гидрофобной упаковки на основе пектиносодержащих пленочных материалов | 14 |
| 1.1 Анализ недостатков существующих технологий пленочных структур для производства пищевой упаковки | 14 |
| 1.2 Общая характеристика и классификация твердых парафинов и методы извлечения их из асфальто-смоло-парафиновых отложений, как не утилизируемых отходов в индустрии нефти | 22 |
| 1.3 Свойства твердых парафинов, как влагоотталкивающих компонентов упаковочных материалов | 32 |
| 1.4 Перспективы промышленного использования пищевого парафина, в особенности в области получения влагоотталкивающих пленочных структур | 37 |
| 1.5 Анализ современных возможностей аппаратного обеспечения технологий парафинирования пищевых покрытий | 43 |
| Глава 2 Совершенствование способов выработки парафина из асфальто-смоло-парафиновых отложений и его технического обеспечения | 49 |
| 2.1 Исследования процессов образования асфальто-смоло-парафиновых отложений | 49 |
| 2.2 Анализ механизма проведения процесса образования затвердевания и плавления асфальто-смоло-парафиновых отложений | 62 |
| 2.3 Разработка конструкции и оценка основных параметров производственных депарафинизаторов с получением технического парафина | 73 |
| Глава 3 Изучение варьирования комплекса характеристик гексанового раствора парафина и параметров теплообмена на границе раздела фаз в технологических рамках процесса его конвективного концентрирования | 82 |

| | | |
|---|--|------------|
| 3.1 | Выбор растворителя для полученного парафинового продукта из асфальто-смоло-парафиновых отложений | 82 |
| 3.2 | Теплофизические и структурно-механические характеристики гексанового раствора парафина, как объекта конвективного концентрирования | 87 |
| 3.3 | Обоснование рационального способа конвективного концентрирования исследуемого раствора для создания оптимальных условий нанесения парафина на пектиносодержащий упаковочный материал | 96 |
| 3.4 | Определение коэффициента теплоотдачи на границе раздела фаз в технологических рамках процесса конвективного концентрирования гексанового раствора парафина | 98 |
| Глава 4 Анализ кинетической закономерности технологических операций нанесения парафинового покрытия на пектиносодержащий упаковочный материал | | 103 |
| 4.1 | Изучение и анализ кинетической закономерности процесса растворения парафина в гексане | 103 |
| 4.2 | Изучение и анализ кинетической закономерности процесса конвективного концентрирования гексанового раствора парафина | 109 |
| 4.3 | Определение удельной теплоты испарения гексанового раствора | 117 |
| ГЛАВА 5 Моделирование процесса концентрирования гексанового раствора и практические рекомендации по реализации предлагаемой технологической схемы парафинизации упаковочных материалов | | 120 |
| 5.1 | Адаптация к гексановому раствору и решение модели тепло-массопереноса при его концентрировании для исключения вероятности снижения величины его температуры ниже значения возможной предварительной кристаллизации | 120 |
| 5.2 | Практические рекомендации по техническому обеспечению оптимальных условий нанесения парафина на пектиносодержащий упа- | |

| | |
|--|------------|
| ковочный материал | 126 |
| ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 131 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ... | 134 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 135 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 152 |
| Приложение А (справочное). Объекты интеллектуальной собственности | 152 |
| Приложение Б (обязательное). Акты использования результатов диссертационной работы | 153 |
| Приложение В (обязательное). Объем АСПВ, полученный в результате экспериментов | 155 |
| Приложение Г (обязательное). Результаты экспериментальных исследований по определению скорости осаждения АСПВ | 156 |
| Приложение Д (обязательное). Экспериментальное определение температуры плавления АСПО | 157 |
| Приложение Е (обязательное). Экспериментальное определение температуры кристаллизации АСПО | 158 |
| Приложение Ж (обязательное). Результаты оценки тепловых потерь в термостатической установке (экспериментальное определение температуры) | 159 |
| Приложение И (обязательное). Результаты экспериментальных исследований, связанных с нахождением плотностных характеристик нефти, АСПВ и нефти+АСПВ | 160 |
| Приложение К (обязательное). Результаты экспериментальных исследований кинетики осаждения АСПВ | 161 |
| Приложение Л (обязательное). Материальный и тепловой балансы оценки работы депарафинизатора | 164 |
| Приложение М (обязательное). Результаты экспериментальных гидравлических испытаний лабораторного депарафинизатора нефти | 168 |
| Приложение Н (обязательное). Экспериментальные исследования | |

| | |
|--|-----|
| температуры воды и нефтепродукта при депарафинизации нефти | 169 |
| Приложение П (обязательное). Оценка технико-экономических показателей депарафинизатора нефти | 170 |
| Приложение Р (обязательное). Результаты экспериментальных исследований по растворению технического парафина в н-гексане при его различных температурах | 174 |
| Приложение С (обязательное). Результат экспериментальных исследований по определению плотностных характеристик | 175 |
| Приложение Т (обязательное). Результаты по экспериментальному определению ТФХ объекта исследования | 176 |
| Приложение У (обязательное). Экспериментально полученные значения коэффициента теплоемкости исследуемого раствора при разных концентрациях растворителя | 177 |
| Приложение Ф (обязательное). Результаты экспериментального исследования максимальной скорости теплоносителя при концентрировании исследуемого раствора | 178 |
| Приложение Х (обязательное). Экспериментальное определение растворившегося парафина в гексане | 179 |
| Приложение Ц (обязательное). Данные по экспериментальному исследованию процесса концентрирования | 181 |
| Приложение Ш (обязательное). Результаты экспериментов по определению величины удельной теплоты парообразования исследуемого раствора | 182 |
| Приложение Щ (обязательное). Скриншот программы решения математической модели тепломассопереноса при конвективном концентрировании гексанового раствора, которая выполнена в среде специализированного программного обеспечения Mathcad Professional ... | 183 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Согласно сводной стратегии развития обрабатывающей промышленности Российской Федерации до 2024 года и на период до 2035 года п. IX (распоряжение Правительства РФ от 06.06.2020г., № 1512-р) [95] химическая и нефтехимическая промышленность играют существенную роль в мировой экономике, оказывая значительное влияние на ключевые отрасли народного хозяйства. С учетом современного уровня материаловедения и тенденции к переходу на композиционные материалы, развитие отраслей, использующих технологичные компоненты, не представляется возможным без наличия современной химической и нефтехимической промышленности. Химические технологии как основа для производства большинства современной упаковки на основе парафина, включая и биологической природы, чрезвычайно важны в контексте вопросов технологического развития, экономического роста и обеспечения национальной безопасности страны.

Одним из перспективных методов решения поставленных задач служит практическая реализация биополимерных покрытий из возобновляемого сырья, растительной природы, обработанных парафином, т.к. его использование в качестве влагоотталкивающего компонента композиции обусловлено специфическими химическими и физическими показателями и экономической эффективностью. Объекты переработки нефти реализуются не только в химической, но и в пищевой отраслях промышленности, к примеру, твердый парафин нефтяной природы П-2 (пищевой), который реализуют с целью пропитки пищевой упаковки, как ее защитное покрытие, что обуславливает рост сроков хранения продуктов. Чтобы расширить сырьевую базу для получения технического парафина, предложено осуществлять депарафинизацию высокопарафинистой нефти, используя жидкостные термоциклонные установки, тем более получаемый парафиновый продукт может служить сырьем для выработки пищевого аналога, для чего также необхо-

можно реализовать новые технологии по его очистке от токсичных веществ, в частности, от бенз- α -пирена.

Новизна продукта и его уникальность обуславливает актуальность проведения научных исследований, позволяющих осуществить рациональное ведение основных процессов, применяемых в предлагаемой инновационной технологии депарафинизации нефтепродуктов и получения парафинированных биополимерных пленочных структур. К таким процессам необходимо отнести следующие: депарафинизация нефти, растворение технического парафина в неполярной жидкой среде; его адсорбция пленочными структурами и сушка итоговой парафиновой пленочной композиции. При правильном проведении вышеуказанных процессов можно с уверенностью гарантировать, что конечная влагонепроницаемая пленочная субстанция останется технологически устойчивой при заданном и гарантированном времени ее применения.

Объектом исследования являются теплофизические процессы депарафинизации нефти, растворения технического парафина и конвективного концентрирования парафинового раствора на биополимерной поверхности.

Степень разработанности проблемы.

Различным аспектам проблемы по извлечению парафиновых веществ из асфальто-смоло-парафиновых отложений, как не утилизируемых отходов в индустрии нефти посвящено множество исследований. К внесшим заметный вклад в снятие обозначенной проблемы можно причислить таких ученых, как Г.А. Бабалян [10], П.П. Галонский [18], И.А. Гуськова [27, 28], С.Ф. Люшин [53, 54], Б.А. Мазепа [55, 56], Н.Н. Непримеров [68], В.А. Рагулин [92], В.А. Рассказов [96], З.А. Хабибуллин [30], G. Mansoori, K.J. Leontaritis [135, 136], O.C. Mullins [141], W. Frenier [133] и многие другие.

В настоящее время для извлечения парафиновых веществ из асфальто-смоло-парафиновых отложений используют термические, механические, и физико-химические подходы, каждому из которых присущи как позитивные, так и негативные стороны, не позволяющие однозначно выделить максимально эффективные из них.

В числе иностранных исследователей в ракурсе термовлажностного воздействия и концентрирования при конвективном энергоподводе можно выделить таких исследователей, как: Mujumdar [135, 140], T. Kudra, A.S. Couper и W, James R. Roy Penny [131], Gavin P. Ray K. Sinnott [134], Towler и др. [130, 144, 146]. К российским исследователям в области переноса тепла и массы можно причислить А.С. Гинзбурга [22], А.В. Лыкова [52], Г.К Филоненко [119], П.А. Ребиндера [97], И.Ю. Алексаняна [5, 7], А.Н. Острикова [126] и других.

Следует отметить, что в технологии пленочных структур, изучению основных процессов которой посвящена данная работа, необходимо предложить эффективный способ парафинизации биополимеров растительного происхождения, в ракурсе организации процедуры концентрирования парафинового раствора при снижении ее энергоемкости. Несомненно, выбор способа конвективного концентрирования жидкого парафинового материала, наносимого на биополимер, существенно влияние на потребительские показатели итоговой пленки. По этой причине поставленные задачи при разработке эффективной индустриальной технологии гидрофобной упаковки, требуют обоснованного решения.

Целью работы служит выявление рациональных режимных параметров теплофизической обработки высокопарафинистых нефтей для извлечения парафина и конвективного концентрирования парафиносодержащего раствора в технологии гидрофобных упаковочных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. провести анализ современного уровня теории теплофизического воздействия на парафиновые углеводородные комплексы нефтяной природы и технического обеспечения процессов депарафинизации нефти и парафинизации гидрофобных упаковочных структур;
2. обосновать рациональные подходы к совершенствованию реализуемых теплофизических процессов при выработке технического парафина из асфальто-смоло-парафиновых отложений, определить рациональные режимные параметры их проведения и представить оригинальные теплотехнические решения и их аппаратное обеспечение;

3. выбрать эффективный растворитель для полученного парафинового продукта, определить комплекс теплофизических характеристик полученного раствора и параметры теплообмена на границе раздела фаз в технологических рамках процесса его конвективного концентрирования;

4. исследовать и проанализировать кинетические закономерности процессов растворения парафина в выбранном растворителе и конвективного концентрирования полученного раствора, а также определить величину удельной теплоты испарения удаляемой из раствора токсичной композиции;

5. адаптировать к полученному раствору и решить модель теплопереноса при его концентрировании для исключения вероятности снижения величины его температуры ниже значения возможной предварительной кристаллизации;

6. дать практические рекомендации по техническому исполнению оптимальных условий нанесения парафина на пектиносодержащий упаковочный материал для обеспечения его гидрофобности.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

1. для асфальто-смоло-парафиновых отложений была определена скорость осаждения парафиновых веществ на цилиндрической стенке транспортирующих нефть каналов и рассчитана для них тепловая модель затвердевания и плавления на конической стенке циклонных аппаратов;

2. для технического парафина определены температуры его плавления и кристаллизации, физическая плотность, а также удельная теплота плавления в реальных температурных диапазонах проведения процесса депарафинизации асфальто-смоло-парафиновых отложений, составлены материальный и тепловой балансы этой процедуры;

3. для парафиносодержащего раствора найдено рациональное соотношение материал-растворитель для эффективной трансформации парафинистых веществ в растворимое состояние, выявлены теплофизические и структурно-механические показатели и закономерности их изменения в определенных пределах варьирования температуры и концентрации при протекании процесса конвективного концентрирования;

4. для парафиносодержащего раствора установлены и математически описаны кинетические закономерности процессов растворения парафина в н-гексане и концентрирования исследуемого раствора при конвективной теплоподачи, для которой определён коэффициент теплоотдачи на границе раздела фаз в его технологических рамках, построены кривые скорости массопереноса;

5. для процесса концентрирования парафиносодержащего раствора проанализирована скорость перемещения температурного фронта в образце при путём решении математической модели теплопереноса численным конечно-разностным методом, целью которого являлось исключение вероятности снижения величины температуры в растворе ниже значения возможной предварительной кристаллизации;

6. установлены параметрические показатели, обуславливающие удельный выход готового материала из парафинизатора, а также технологические пределы их изменения, и просчитана итоговая величина удельной производительности при реализации разрабатываемого способа конвективного концентрирования.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость исследования определяется комплексным анализом процедур переноса тепловой энергии и массы и обмена ими при контакте фаз в технологии гидрофобных пищевых парафиносодержащих упаковочных материалов с определенными потребительскими показателями при падении энергоёмкости реализуемых процессов. Намечены пути роста эффективности известных способов парафинизации натуральных полимерных материалов, в частности, пектиносодержащих пленочных структур, включающих растворение технического парафина в н-гексане и конвективное концентрирование гексанового раствора, а также конструкций депарафинизатора асфальто-смоло-парафиновых отложений и парафинизатора для рационального нанесения пищевого парафинового продукта на биополимерную субстанцию.

Практическая значимость подтверждается разработанными способами получения технического парафина из асфальто-смоло-парафиновых отложений, его растворения в н-гексане и конвективного концентрирования гексанового раство-

ра, а также рациональным конструктивным исполнением установок, реализующих анализируемые процедуры. Полученные результаты и их практическая ценность способствуют повышению качественных параметров извлекаемого из асфальто-смоло-парафиновых отложений парафина и влагостойкого упаковочного материала на основе разлагаемых биополимеров за счет их парафинизации, а также сократить материальные и энергетические затраты при проведении необходимых технологических процедур выработки целевых продуктов. При решении вопросов интенсификации изучаемых операций предложено оригинальное техническое исполнение депарафинизатора, получен патент РФ на полезную модель № 207853 (приложение А).

В основном результаты и рекомендации, полученные в работе, планируется применить при реализации обозначенных технологических операций на предприятиях гор. Астрахани (приложение Б).

Методология и методы исследования.

Базой исследований, проводимых при выполнении работы, послужило определение кинетических и динамических закономерностей изучаемых процедур трансфера тепловой энергии и массы, их физико-химический и математический анализ, опирающийся на опытные результаты интенсификации изучаемых процессов, полученные посредством соответствующего методического обеспечения, в рассматриваемых объектах (парафин, парафиносодержащий раствор и влагостойкий биополимер), а также построении, адаптации к объектам изучения и численного решения моделей переноса тепла и массы и обмена ими на границе раздела контактирующих фаз, для чего применялись определенные методические подходы, инструментальный аппарат, программное обеспечение и оригинальные опытные установки.

Положения, выносимые на защиту:

1. теоретический анализ и опытные величины структурно-механических, теплофизических и иных параметров анализируемых объектов при депарафинизации, растворении и концентрирования при конвективном подводе тепловой энергии;

2. данные по изучению динамики переноса тепла и массы и выявление его механизма, статических и кинетических закономерностей операций депарафинизации, растворения парафина в н-гексане и конвективного концентрирования парафинового раствора при непосредственном контакте раствора с биополимером;

3. результаты решения построенной математической модели внутреннего и внешнего трансфера тепла и массы при депарафинизации асфальто-смолопарафиновых отложений и конвективного концентрирования парафинового раствора;

4. конструктивные особенности депарафинизатора и устройства для проведения концентрирования гексано-парафиновой композиции при конвективном теплоподводе в процессах извлечения парафина из асфальто-смолопарафиновых отложений и производства гидрофобной полимерной упаковочной продукции.

Достоверность полученных результатов обоснованном применением метрологически поверенного современного оборудования, применением апробированных методов корреляционного анализа при обработке экспериментальных данных.

Апробация результатов диссертационного исследования.

В основном результаты диссертационного исследования доложены и обсуждены на ряде международных конференций, таких как: международной научной конференции научно-педагогических работников Астраханского государственного технического университета, посвящённая 85-летию со дня основания вуза (59 НПП) (Астрахань, 20–25 апреля 2015 г.); VII международной научно-практической конференции «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа» (Астрахань, 16 сентября 2016 г.); VIII международной научно-практической конференции «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа» (Астрахань, 08 сентября 2017 г.); X международной научно-практической конференции «Но-

вейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа» (Астрахань, 06 сентября 2019 г.); II международной научно-практической конференции «Наука и технологии в нефтегазовом деле» (Армавир, 31 января – 01 февраля 2020 г.); международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы теории и практики развития научных исследований» (Омск, 24 января 2022 г.)

Глава 1 Современное состояние теории, техники и технологии пищевого парафина для получения гидрофобной упаковки на основе пектиносодержащих пленочных материалов

Упаковка является основной операцией для сохранности качественных показателей любых материалов, особенно пищевых с точки зрения повышения их биологической безопасности и защиты от внешнего негативного влияния. К тому же, рациональный выбор упаковки обеспечивает привлекательность товарной продукции и приводит к росту продолжительности ее хранения. В современных условиях для этих целей применяют широкий спектр упаковочных материалов, в частности, бумажных, картонных, на основе целлофана и других полимерных и чаще комбинированных субстанций, а также жестяных, стеклянных, алюминиевых и др. Но у традиционной полимерной, в основном синтетической упаковки присутствуют значимые негативные стороны. Так, к примеру, ее получают из невозобновляемого природного сырья (нефтепродукты, уголь, газовые смеси и др.) и, кроме того, долговечность пластических материалов, считавшаяся ранее их позитивной стороной, может быть существенной угрозой для внешней экологической обстановки [67].

1.1 Анализ недостатков существующих технологий пленочных структур для производства пищевой упаковки

В настоящее время во всем мире делают акцент над выработкой защитных биополимерных упаковочных покрытий. Для пищевой индустрии интересен вы-

пуск оригинальной нетоксичной упаковки, которая не представляет проблем при ее утилизации. При этом особенно интересна съедобная биополимерная упаковка.

К примеру, в мясной индустрии для замены натуральных пленок используют коллагеновые покрытия, которые для колбасной продукции по причине близости к натуральным покрытиям, имеют высокую степень поглощения дымовоздушной смеси при операции копчения при уменьшении влагопотерь в процессе тепловой обработки [50]. Известен метод выработки пищевой пленки коллагеновой природы для упаковывания мясных изделий посредством тепловой обработки полуфабрикатов на базе формовочной дисперсии с 2...6 % долей сухого коллагенового остатка [80]. Так как ресурсная база коллагенсодержащих сырьевых материалов лимитирована в современных условиях усиленно ищут пути ее замещения материалами растительного происхождения.

В свое время был разработан пленкоформирующий раствор низкометоксилированных пектиновых компонентов для сохранности цветовой гаммы мяса и мясной продукции, продолжительного хранения и минимизации материальных потерь при усушке [1]. Также для данной продукции рекомендована защитная пленкообразующая композиция [84], включающая одно-трехосновую кислоту органической природы, хитозановый компонент, пищевой желатин и водную среду. Для защиты птичьих тушек рекомендован комплекс, включающий раствор коллагенсодержащего экстракта в водной среде, уксусную кислоту и глицерин [81]. Но данный комплекс надо смывать водой по причине непищевой его природы, что значительно лимитирует его применение.

В молочной индустрии рекомендованы комплексы для защиты поверхности сырных изделий от микробиальной порчи, включающие хитозановые компоненты, метилцеллюлозу и альгинат натрия [86], которые, в частности, предотвращают развитие на поверхности твердых сырных изделий плесневых грибов и иной негативной микрофлоры. В Испании предложен оригинальный материал для защитного покрытия мягких сырных изделий [43], являющийся съедобным и имеющим антимикробиальные свойства. В данном варианте, антимикробиальными агентами послужили хитозан и эфирные масла, выработанные из орегано и розмарина.

С целью создания защиты мороженых рыбных материалов ранее разработан полимерный комплекс, имеющий в своем составе хитозановый компонент с сополимером кротовой кислоты и винилпирролидона [82]. Учтем, что перед покрытием основным пленкоформирующим комплексом поверхность изделия обрабатывается растворенной пектиновой композицией. Известен метод хранения рыбных материалов в альгинатной желеобразной среде, включающей альгинат натрия, кислоту молочную и хлористый кальций, однако он не реализован в инженерной практике по причине его нерентабельности из-за громоздкости оборудования и больших трудозатрат при переработке материала [85]. Известен метод интенсификации образования покрытия блоков мороженого рыбного сырья при их обработке полимерным комплексом, имеющим в своем составе поливиниловый спирт растворенный в водной среде и модификаторы, такие как оксипропил- и оксиэтилцеллюлозу [3]. Негативной стороной такого подхода служит состав покрытия химической природы не пищевого назначения, что обуславливает необходимость снятия его с поверхности перед использованием рыбного сырья.

Для индустрии переработки плодов и овощей рекомендован защитный комплекс, сохраняющий товарный вид данной продукции при ее продолжительном хранении, имеющий в своем составе железосодержащую полиакриловую кислоту, поливиниловый спирт и водную среду [2]. Данный комплекс наносится на поверхность объекта посредством погружения в него объекта обработки.

Рекомендованы также антисептические пленочные покрытия на базе низкоэтерифицированных пектиновых компонентов [83] с лечебно-профилактическими свойствами [122]. Рекомендуются пленочные субстанции на базе низкоэтерифицированной цитрусовой композиции с варьируемой цветовой гаммой, поскольку в ней содержатся пищевые красящие вещества [120, 123]. Но для пленочных субстанций с пищевыми красящими компонентами резонно использовать специальные формы для уменьшения взаимодействия при контакте, что обуславливает влияние красящих компонентов на образование пленочного покрытия, которое без добавки красящих компонентов структурно однородно и прозрачно, а также позволяют варьировать их вес и толщину, что определяется варьированием объе-

ма раствора для формирования пленочного покрытия. К тому же, пленочная субстанция с большей толщиной является более гибкой, упругой и механически прочной.

При процедуре формирования пленочной структуры посредством пектиновых компонентов растворителем может служить очищенная водная среда. Перед процедурой растворения полимерной субстанции происходит ее набухание по причине роста объема и массы композиции при взаимодействии с растворителем [104]. Процедура набухания обусловлена прохождением водных молекул в полимерный комплекс и обуславливает дальнейшее растворение. Водная среда, скапливаясь в полимерном комплексе, приводит к росту мобильности сегментов и их межмолекулярное взаимодействие. К тому же растворов пектиновых компонентов и их композиций, характера растворимости. Признаки формирования пленки могут определяться физико-химическими параметрами пектиновых компонентов и комбинируемых с ними субстанций, механизмом взаимного влияния, долями твердой и жидкой сред, рационализация которых дает возможность вырабатывать пленочные покрытия с определенной структурной организацией и целевым назначением.

В связи с вышеизложенным интересны пектиновые компоненты в качестве пленкообразователей природного происхождения, имеющих ряд полезных свойств, позитивно влияющих на человеческий организм [121]. Исследования по созданию и их практическая реализация пектиновых полимерных пленочных комплексов для пищевой продукции, должны опираться на изучение компонентного состава, компонентную совместимость и структурную организацию вырабатываемых комплексов, физико-химические и технологические показатели компонентов и всей системы в целом при уровне эксплуатационных параметров, таких как прочность, экологическая микробиологическая безвредность, хорошая способность к формовке и др. при соблюдении санитарных норм контакта с пищевыми материалами. Полимерные комплексы должны не влиять на органолептические показатели материалов, то есть не включать компоненты, экстрагирующие составляющие продукта или реагирующих с ним.

Максимально детальным в ракурсе материалов, подлежащих упаковке, можно принять Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 005/2011 [16], основанный на стандартизованную документацию, куда включены приемы и методические подходы к осуществлению опытных серий и замеров, необходимые для производства упаковки, включая пищевые субстанции, которые признаны в России и странах Таможенного союза.

Требования, предъявляемые к параметрам упаковки обозначены в ГОСТ, как приложения к регламенту, и являются обязательными для выполнения. Как правило, изготовители составляют свои технические условия (ТУ), утвержденные отраслевым министерством с облегченными формальностями, что предусматривает сравнительно меньшую жесткость ТУ по отношению к ГОСТ, но они приемлемы в варианте, когда ГОСТ устарел и не осуществлялась его редакция, причем ТУ может восполнить это несоответствие [16].

Целесообразно учесть Гигиенические нормативы ГН 2.3.3.1019-01 «Предельно допустимое количество миграции альдегидов (в том числе формальдегида) из оболочки искусственной белковой подобно «Белкозин» и ГН 2.3.3.972-00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» СП 2.3.3.2892-11, а также «Санитарно-гигиенические требования к организации и проведению работ с метанолом»; Методики МУК 2.3.3.052-96 «Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола».

Негативной стороной обозначенных протекторов пищевых материалов, в основном являющихся модифицированной упаковкой, служит малая эффективность по причине того, что она не дает возможности комплексной защиты материалов, иными словами, кроме замедления увеличения патогенной микрофлоры упаковка должна исключать окисление материалов при отсутствии контакта с водной и кислородной средой, присутствующих во внешней среде и существенного усложнения технологи изготовления упаковки.

Таким образом, среди насущных основных требований к современной био-разлагаемой упаковке для пищевых продуктов, полученной, например, из пекти-

носодержащего сырья, кроме прочности защитной пленки, то есть ее устойчивости к деструкции при механическом воздействии и влиянии температурной разности, можно выделить требование снижения воздействия внешней среды, прежде всего влаги [16].

Для пектиновых биоразлагаемых, как правило, гидрофильных пленок с целью снижения воздействия влаги внешней среды целесообразно осуществить их парафинизацию, т.е. покрытие пленки тонким слоем расплавленного парафина для повышения ее влагоустойчивости, в том числе и от солнечной радиации. Такой способ с успехом используется при парафинизации упаковочных бумажных материалов. По своему внешнему виду парафинированная бумага схожа с промасленной, но, в отличие от нее не оставляет жирных следов при использовании. Рассматриваемый тип бумаги используется в качестве упаковочной и востребован при необходимости обернуть продукты питания, хлебобулочные изделия, медикаменты, а также непищевую продукцию – металлические изделия, промасленные узлы и детали [91].

С актуализацией индустрии упаковки парафиновые материалы по определенным эксплуатационным параметрам стали не удовлетворительны и в аспекте потребительского спроса. По данной причине разрабатываются и реализуются парафиновые комплексы с церезином и иными полимерами, добавка которых дает возможность вырабатывать сравнительно прочные изделия, глянцевые и стабильные при механических воздействиях. При выработке подобных комплексов надо учесть качественные показатели парафина, преимущественно долю масла в нем и, кроме того, его твердость, цветовую гамму и водоотталкивающую способность. В процессе парафинизации основы для упаковывания пищевых материалов, парафин и премиксы не должны иметь канцерогены и ароматические углеводородные комплексы [88].

Покрытие парафином или его комплексами бумажной или картонной основы проводят посредством агрегатов литьевого и формовочного назначения и разных роликовых механизмов [88]. На рисунке 1.1.1 схематично приведена операция покрытия парафином бумажной основы.

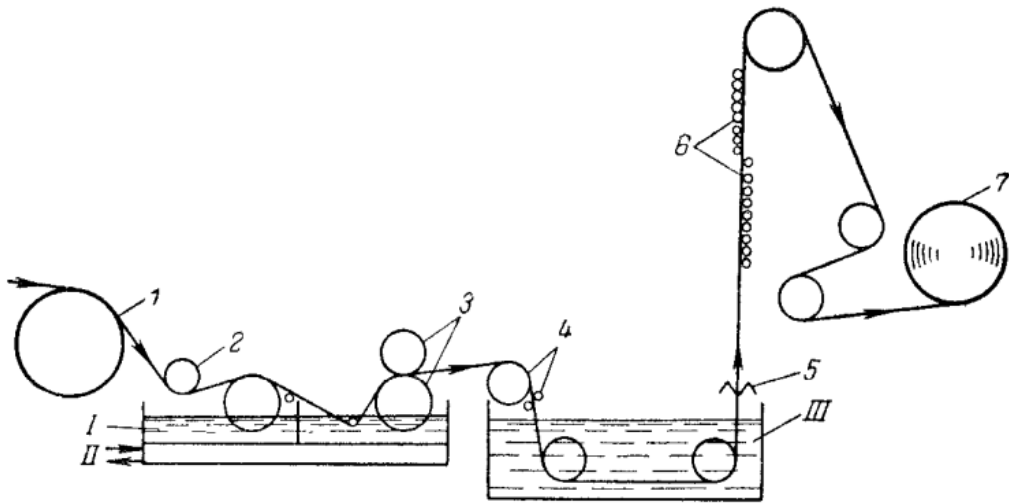


Рисунок 1.1.1 – Схематическая последовательность покрытия бумажной основы парафиновым продуктом [88]:

1. – роликовый элемент для натяжения; 2. – роликовый элемент с обогревом; 3. – отжимные роликовые элементы; 4. – роликовые элементы для полировки с обогревом 5. – очищающий элемент; 6. – узел для высушивания; 7. – приемный роликовый элемент. I – парафиновый продукт в расплавленном состоянии; II – паровая фаза; III – охлажденная водная среда

С учетом доли введенного в упаковку парафина или его комплексов, подразделяют «мокрую» (до 30...35 вес. % парафина) и «сухую» (менее 25 вес. %) парафинизацию [88].

Резонность увеличения ассортиментного перечня упаковки обусловлена ростом фасованных пищевых изделий, при этом основной рост приходится на упаковку гигроскопичной продукции, включающей как порошкообразные (сухое молоко, сахар, кофе), так и другие виды продуктов – чай, сушеные фрукты и овощи и т.п. Учитывая, что требования к упаковочным материалам определяются видом продуктов, условиями их обработки, хранения и транспортировки, то становится очевидным необходимость расширения именно влагонепроницаемых пленочных структур, которые к тому же должны быть экологически безопасными и легко утилизируемыми [69]. Данное направление очень востребовано, т.к. вызвано озабоченностью на международном уровне интенсивным и мало контролируемым повышением использования синтетических полимерных материалов при упаковывании пищевых материалов, что определяет перманентный рост биологически не разлагаемых отходов.

Множество современных отталкивающих влагу покрытий содержат в себе фтороуглеродные химикаты, что и повышает их водоотталкивающие особенности [14, 35, 117]. Следует отметить, что этот материал добавляется не только в пищевые упаковки, но и в специализированную одежду, рыболовную леску и т.д., однако проблема в том, что фтороуглерод может разлагаться в перфтороктановую кислоту, которая токсична для человека и надолго остается в его организме и окружающей среде [21].

В связи с этим, актуальным будет снятие данных проблем путем разработки и практической реализации пищевой гидрофобной упаковки, соответствующей современным требованиям в различных областях пищевой индустрии, что обусловит падение негативного воздействия на внешнюю среду, в частности, при заметном уменьшении срока ее биodeградации после применения. Одним из вариантов решения поставленной задачи служит практическая реализация съедобных пектиносодержащих защитных покрытий, богатых на пектиновые вещества (яблоки, арбуз, тыква и др.), обработанных парафином, который уже давно применяется в пищевой индустрии [77]. Например, парафином марки П-2 покрывают и пропитывают эластичный упаковочный материал, применяемый в пищевой индустрии, который может поддерживать свои эластичные показатели даже в условиях низких температур, к тому же он включен в сплавы, наносимые на резервуары из деревянного, бетонного и металлического материала для хранения пищевых субстанций.

Оригинальность продукта и его уникальность обуславливает проведение научных исследований, позволяющих осуществить рациональное ведение основных процессов, применяемых в предлагаемой инновационной технологии получения гидрофобных биополимерных пленочных пектиносодержащих структур. К таким процессам необходимо отнести следующие: растворение технического парафина в неполярной жидкой среде; его адсорбция пленочными структурами и сушка итоговой пектино-парафиновой пленочной композиции. При правильном проведении вышеуказанных процессов можно с уверенностью гарантировать, что конечный влагонепроницаемая пленочная субстанция будет технологически ус-

тойчивой в течение всего гарантированного срока службы.

Разработка оригинальных и совершенствование существующих технологических приемов адсорбции пленочными структурами парафиносодержащего раствора и сушки, полученной пектино-парафиновой пленочной композиции, позволят еще более стабилизировать влагоотталкивающие характеристики у конечного упаковочного материала. В итоге практические работники пищевой индустрии получат максимально возможную сохранность потребительских свойств у упакованной пищевой продукции, а экология, за счет быстрого биологического разложения упаковочного материала после его использования, получит минимально возможное негативное воздействие.

Итак, научно-производственная задача по разработке оригинальных и совершенствованию существующих технологических приемов, позволяющих получить гидрофобную пектино-парафиновую пленочную композицию, включая оригинальные конструкторские решения по реализации этих процедур, является актуальной, тем более при упрощении технологии и росте экологической безопасности производственного цикла. Дополнительно можно отметить, что в настоящее время разработка оригинальных технологий биоразлагаемых гидрофобных упаковочных полимеров нового поколения перспективна, в том числе и за счет того, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и/или практически не ограничены.

1.2 Общая характеристика и классификация твердых парафинов и методы извлечения их из асфальто-смоло-парафиновых отложений, как не утилизируемых отходов в индустрии нефти

Парафин был выявлен в 1830 г. Карлом фон Рейхенбахом, при поиске веще-

ства для извлечения и очищения воскообразных материалов нефтяной природы. Он способствовал существенному прогрессированию развитию свечной индустрии [107]. В современных условиях широкий спектр ареалов реализации парафиновых продуктов (ПП) определяется его физико-химическими параметрами, доступностью и малой стоимостью.

Объекты переработки нефтяного сырья широко реализуются в химическом и пищевом промышленных секторах, к примеру твердый ПП нефтяной природы П-2 (пищевой), реализуемый для пропитки, как защита пищевой упаковки, что приводит к росту срока сохранности продуктов. ПП также реализуется как премикс при операции покрытия ПП упаковки на бумажной основе, резервуаров из дерева, бетона и металла для содержания в них пищевой продукции и защиты сырных, а также в процессе глянцеваания карамельной продукции, что приводит к падению степени проникновения воды в защитный слой, адгезионной способности кондитерской продукции с неравномерным поверхностным слоем. ПП при относительном содержании в 5...10% совместно с канифольной и растительной масляной средой включается в «пивную смолку» в целях осуществления процедуры осмолки емкостей в форме пивных бочек и реализуется при получении субстанций косметического и фармацевтического типа, а в жидкообразном состоянии (минеральное масло) ПП реализуют в кулинарии и хлебопекарной производственных отраслях (пищевая премикс – E905) [29, 77].

Твердые парафиновые продукты (ПП) нефтяной природы являются композицией углеводородов метанового ряда нормального строения с 18...35 атомами углерода в молекуле C_nH_{2n+2} . ПП являются кристаллическими субстанциями с T плавления 45...65°C и молекулярной массой 300...400. Размер и форма парафиновых кристаллов обусловлена способом его извлечения: из нефтяных материалов ПП извлекается в форме мелкодисперсных кристаллов, а из дистиллятных рафинатов избирательного очищения и нефтяных дистиллятов – в форме крупных кристаллических субстанций. При росте интенсивности падения T габариты извлекаемых кристаллов снижаются [78, 88].

ПП инертны к основной массе реагентов химической природы. ПП окисля-

ются азотной кислотой, кислородом внешней среды (при 140°C) и рядом иных окислителей с формированием комплекса липидных кислот, подобных кислотам, присутствующим в липидах растительной и животной природы. ПП вступает в реакцию с хлором при формировании хлор- парафинов, служащих сырьевой базой для выработки присадок к маслам [94].

В ГОСТ 23683-89 «Парафины нефтяные твердые. Технические условия» [26] с учетом уровня очищения и ареала реализации принят перечень марок твердых ПП [78]:

– П-1 – ПП высокой степени очистки для производства тарных и упаковочных субстанций в жестком конструкторском исполнении, клеящих и расплавленных продуктов, контактирующих с пищевыми материалами и реализуемых в условиях повышенных температур T , в процессе получения косметики и фармацевтических препаратов;

– П-2 – ПП высокой степени очистки реализуется для защиты и пропитывания эластичных материалов с целью упаковки материалов пищевого назначения, поддержания их эластичных параметров в условиях пониженных T и, кроме того, как составляющие сплавов при операции покрытия резервуаров из дерева, бетона и металла для содержания в них пищевой продукции, а также при изготовлении восковых субстанций, изделий техники медицинского назначения и косметики;

– В₂, В₃, В₄, В₅ – ПП высокой степени очистки реализуются в ряде промышленных секторов, где существуют повышенные требования к степени их чистоты, так марка В₂ ПП годна для выработки резинотехнических материалов;

– Т-1, Т-2, Т-3, С – очищенные технические ПП можно реализовывать, в основном, как сырье в ряде промышленных секторов: Т-1 – реализуется преимущественно в бытовом химическом секторе, к примеру, для изготовления свечных изделий, и в иных промышленных; Т-2 – реализуется в химическом, нефтехимическом секторах промышленности и др.; Т-3 – реализуется для пропитывания и защиты технических видов бумажных, картонных, текстильных, деревянных и металлических изделий, к тому же приемлемо его реализация в нефтехимическом индустри-

альном секторе; С – реализуется в нефтехимическом индустриальном секторе с целью выработки синтетических жирных кислотных сред.

В истекший 4-хлетний период в РФ наблюдалось падение выработки ПП. В 2020 году было выработано 250,1 тыс. тонн ПП, что на 1% менее по сравнению с 2019 годом [99]. Анализ рыночного спроса на ПП показал ареалы реализации вырабатываемых ПП, такие как кондитерская, машиностроительная, военная, деревообрабатывающая и косметическая отрасли промышленности. Превалирует выработка ПП в Приволжском Федеральном округе с относительным их количеством 47%, далее идет Северо-Западный Федеральный округ – 33%. Согласно анализу рынка ПП нефтяной природы в РФ [71], крупномасштабное производство базируется на предприятиях: ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»; ООО «РН-Смазочные материалы»; ПАО АНК «Башнефть»; ПАО «Славнефть-Янос»; ООО НПФ «Бликмедиклпродакшн»; ООО «Газпромнефть – СМ».

В Российской Федерации реализуют обозначенные ниже индустриальные способы выработки твердых ПП [88]:

- путем обезмасливания гачей, образованных при депарафинизации масел композицией толуола, кетона и бензола;
- посредством комбинации обезмасливание гачей и петроламутов и депарафинизации масляных рафинатов в композиции толуола, кетона и бензола;
- путем извлечения и обезмасливания ПП из их дистиллятов высокопарафинистых нефтяных продуктов композиции толуола, кетона и бензола (без производства масел);
- посредством фильтрпрессования дистиллятов ПП с дальнейшим потением гачей.

В зарубежной практике реализуют подобные способы выработки твердых ПП. К тому же, известны мало реализуемые аппараты эмульсионного обезмасливания гачей, включая гранулированные. Процедуру обезмасливания гачей композицией толуола, кетона и бензола в зарубежной практике за рубежом в основном совмещают с процедурой холодного фракционирования для выработки ПП с варьируемой T плавления. В зависимости от доли ПП в нефтепродуктах и целесо-

образности производства масел реализуют одну из схем выработки твердых ПП [88].

В процессе обработки парафинистых и высокопарафинистых нефтепродуктов реализуется выработка ПП без получения масел. При таком подходе в атмосферно-вакуумных аппаратах трубчатого типа производят фракцию, выкипающую в интервале T от 280°C до 460°C , из которой извлекают ПП посредством селективных растворителей потением и фильтрпрессованием. По окончании очищения, розлива и упаковывания ПП поступает к потребителям, фильтрат (частично депарафинированное масло), обладающий T застывания в пределах от 0°C до 10°C , откачивается в сырьевой материал с целью крекинга, или в топливные материалы. В приведенной цепочке целевым продуктом служит ПП.

При обработке сравнительно небогатых ПП сернистых нефтяных продуктов совместно вырабатывают ПП и минеральные смазочные масла. По данной схеме на атмосферно-вакуумных трубчатых установках получают масляные фракции $300\dots 400^{\circ}\text{C}$, $350\dots 420^{\circ}\text{C}$, $420\dots 500^{\circ}\text{C}$ или широкую фракцию $370\dots 500^{\circ}\text{C}$ и остаток от перегонки – гудрон. После очистки масляных фракций и гудрона их рафинаты поступают на депарафинизацию избирательными растворителями. Депарафинизированные продукты направляют на производство масел, а гачи и петролатумы – на производство парафина и цезерина. Недостаток схемы заключается в том, что в ней парафин является побочным продуктом, а целевым – производство смазочных масел.

Целевое получение твердого парафина непосредственно из нефти не целесообразно, как в экономическом, так и в технологическом ракурсе, к тому же, содержание нормальных алканов (алканы с неразветвленной углеродной цепочкой) $\text{C}_{16}\dots\text{C}_{40}$ в ней, в лучшем случае, может составлять чуть более 6% (высокопарафинистая нефть) [41]. Из приведенных схем следует, что непосредственно парафин вырабатывают из продуктов очистки масляных фракций и гудрона, т.е. их рафинатов, например, из парафинового гача, при этом есть материалы с высоким содержанием ПП, самопроизвольно формирующиеся при обработке, перевозке и хранении нефтяного сырья, которые не подлежат утилизации и, кроме того, слу-

жат субстанциями, отрицательно воздействующими на обозначенные операции.

К таким побочным продуктам можно причислить асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО), включающие 85...95% ПП, которые формируются на внутренних поверхностях нефтепроводов, при этом появляется проблема при добыче и перевозке высокопарафинистого нефтяного сырья.

Значимость и острота проблемы обуславливается тем, что при интенсивном образовании АСПО исключается стабильная эксплуатация скважин без периодической депарафинизации, что обуславливает повышение затраты на нее. Известен ряд способов и инженерных решений минимизации отложений ПП в пласте, подъемных трубопроводах, при организации сбора и транспортирования нефтепродуктов, но в основном они не реализуются по причине сложности их проведения и высокой технологии.

Такое вещество, как АСПО, являясь объединением асфальтенов, смольных веществ и ПП, имеет сложную структурную форму с отчетливо присутствующим ядром с сорбционно- сольватной и асфальтеновой прослойкой из нефтяной смольной субстанции (ССЕ). При этом асфальтосмольное вещество (АСВ) представляется гетероциклическим комплексом с гибридной структурной формой, скомпонованной из азотно-кислородно-серных и металлических включений (Fe, Mg, V, Ni, Ca, Ti, Mo, Cu, Cr и др.). До 98 % АСВ причисляют к нафтеновым и ароматическим объединениям [25]. С целью исключения формирования подобных АСПО отходов желательно осуществить действия по исключению отложений и их отведению (рис. 1.2.1) [44].

Негативными сторонами химических и физических и способов служат большие затраты энергии, пожаро- и электроопасность и др. Механические способы усложнены тем, что для их реализации появляется надобность остановки функционирования скважины и предварительная обработка трубной поверхности [44, 106, 113].



Рисунок 1.2.1 – Способы исключения и отведения АСПО [44]

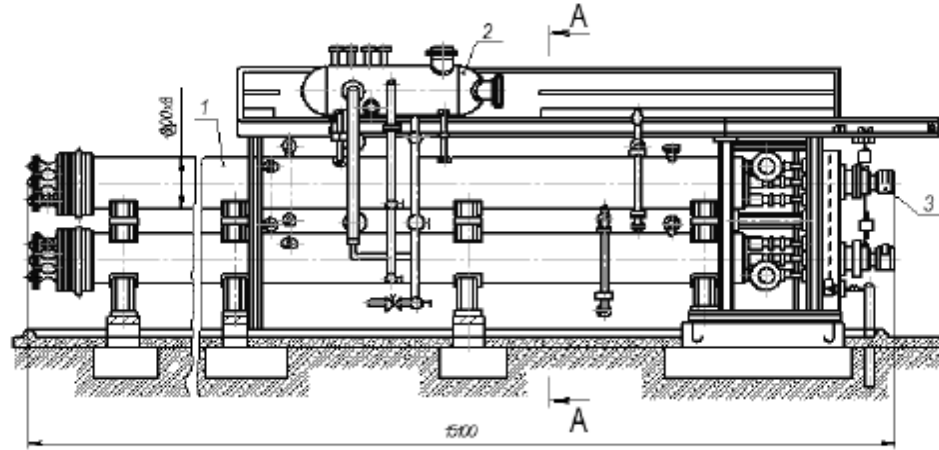
После анализа конструкторского оформления депарафинизаторов промышленного назначения и кристаллизационных установок среди прототипов можно выделить ряд аппаратов, реализуемых на нефтеперерабатывающих производствах (НПЗ), вырабатывающих масляные субстанции. При этом кристаллизаторы можно подразделить [45, 101,105]:

- по конструкторскому оформлению – с применением дисков, вальцов скребковых элементов, в частности, «труба в трубе» и т. п.;
- по форме теплообменной секции – кожухотрубные теплообменники «труба в трубе» и др.

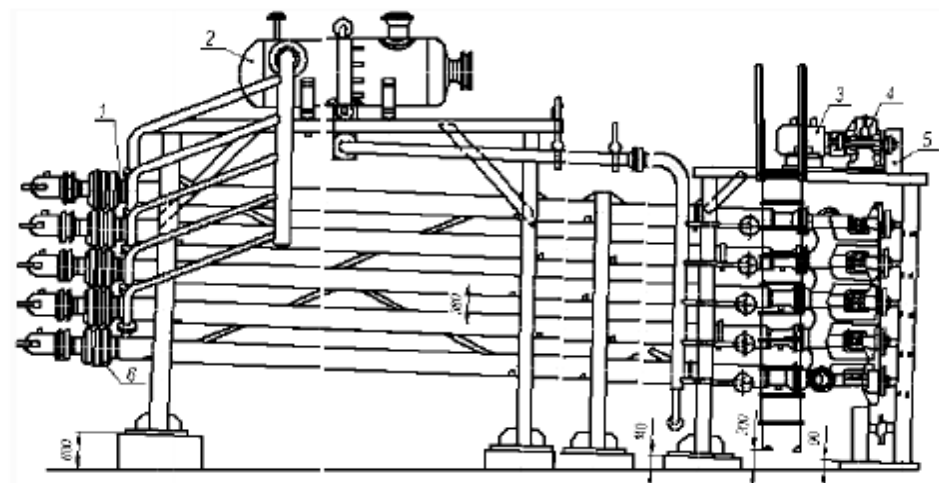
Кристаллизационное устройство со скребками состоит из теплообменной части, привода движущихся элементов и опорных конструкций, преимущественно из металла (рис. 1.2.2, а). Теплообменное устройство «труба в трубе» скомпоновано из горизонтально размещенных 2-х или 4 -х змеевиковых участков в вертикальной последовательности (рис. 1.2.2, б), где во внутренних трубопроводах находятся вращающиеся валы, снабженные скребками.

Вышеописанные кристаллизационные устройства стационарного исполнения имеют ряд «узких мест». Скорость осуществления операции выделения кристаллов в них в сравнении с иными устройствами, невысока – для падения T рас-

творя порой надо затратить несколько суток по причине малого коэффициента теплоотдачи к внешнему пространству и накопление на стенках устройства солевых наростов, что предопределяет редкую реализацию такого конструкторского оформления агрегатов.



a



б

Рисунок 1.2.2 – Основные типы конструкций депарафинизаторов и кристаллизаторов: *a* – скребковый кристаллизатор: 1 – трубное пространство; 2 – аккумулятор; 3 – полый вал; 4 – скребки; *б* – скребковый кристаллизатор типа «труба в трубе»: 1 – секция кристаллизатора; 2 – емкость хладагента; 3 – электродвигатель; 4 – редуктор; 5 – передача цепная; 6 – волнистый (линзовый) компенсатор

Кристаллизатор вальцевого типа позволяет переработку продуктов из расплавленного вида в твердое состояние. Эта операция осуществляется при снижении T до T кристаллизации (рис. 1.2.3, *a*). В большей степени малогабаритным и эффективным обладает кристаллизационное устройство горизонтального цилинд-

рического исполнения с разбитым на отсеки пакетом дисковых элементов на малоскоростном валу со скребками с предусмотренным понижением T в них (рис. 1.2.3, б) посредством охлаждающей среды. Суспензия транспортируется из одного отсека в последующий по зазорам кольцевого типа.

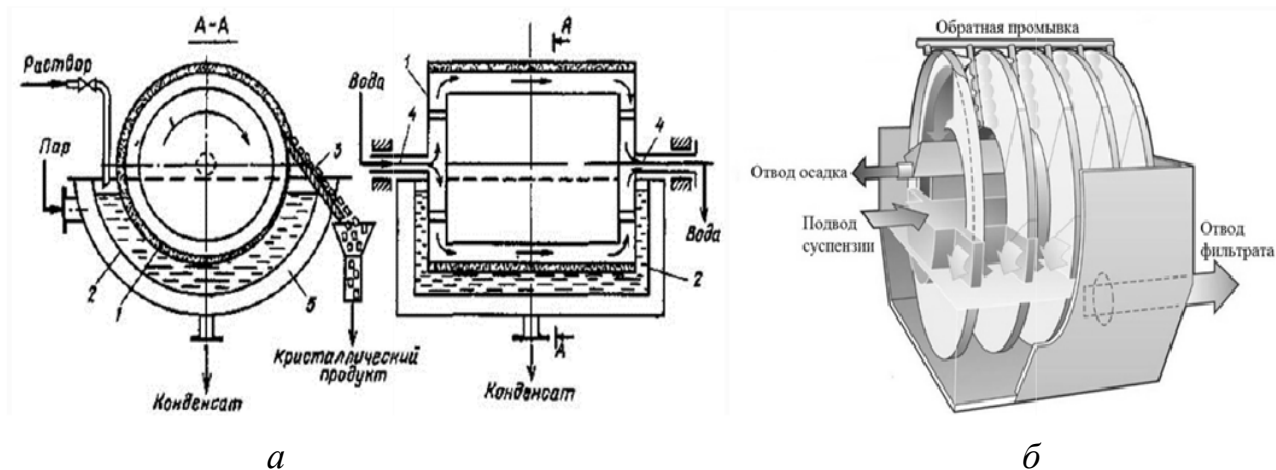


Рисунок 1.2.3 – Основные типы конструкций депарафинизаторов и кристаллизаторов: *а* – вальцовый кристаллизатор: 1 – барабан; 2 – корыто; 3 – нож для съема кристаллов; 4 – полые валы; 5 – паровая рубашка; *б* – дисковый кристаллизатор

Вальцовое или дисковое исполнение кристаллизационного устройства также имеют «узкие места»: не полная герметичность корпуса, что негативно влияет на пожаро- и взрывоопасность процедуры депарафинизации нефтяного сырья, повышенные энергозатраты на привода охлаждаемых барабанных узлов дисковых блоков.

Базируясь на данные, приведенные в публикации [44] можно сделать вывод, что наиболее часто реализуют химические и физические способы отведения АСПО. Анализируя методы утилизации отходов материалов, можно считать, что основная масса предприятий отправляет их специализированным фирмам, а не применяет их, как вторичные сырьевые ресурсы. Переработка АСПО, как правило, ориентирована на то, чтобы трансформировать такие отходные материалы в товарные нефтепродукты и повторно реализовывать их. Но резонно применять АСПО и для иных целей, например, для производства пищевого парафина.

В числе существующих методов предотвращения накопления АСПО можно выделить метод их удаления посредством промышленного нефтяного депарафини-

затора (ПДН), базой конструктивного исполнения которого служит термогидроциклон, дающий возможность, кроме отведения части ПП из нефтепродуктов, выработать ценный, более дорогой по отношению к нефтяному сырью, товарный ПП (ТПП) [4, 29].

Известны периодически функционирующие ПДН, с этапами застывания АСПО при поступлении охлаждающего агента, плавления твердых АСПО для их сливания в резервуары [58, 59, 61]. Сравнительно рациональным служит конструктивное исполнения непрерывного ПДН, приведенная на рисунке 1.2.4.

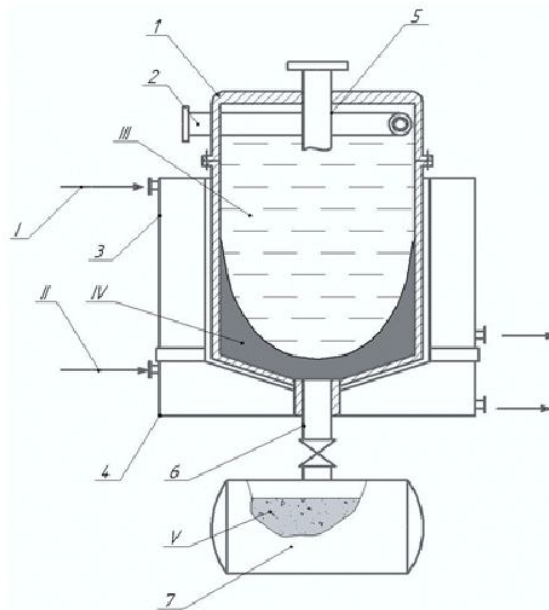


Рисунок 1.2.4 – Промысловый депарафинизатор нефти: 1 – корпус; 2 – входной тангенциальный патрубок; 3 – охлаждающая рубашка; 4 – нагревающая рубашка; 6 – патрубок для слива асфальто-смоло-парафинового продукта; 7 – емкость для товарного асфальто-смоло-парафинового продукта; I – охлаждающая жидкость; II – нагревающая жидкость; III – нефть; IV – АСПО; V – товарный асфальто-смоло-парафинового продукта

Сырьевой материал нефтяной природы входит в корпусное пространство 1 по штуцеру 2 по касательной к внутренней стеночной поверхности, по которой по спиральной траектории быстро в сужающейся конической части аппарата, что предопределяет значительную центробежную силу. Рубашка для понижения T 3 нужна для повышения скорости формирования ПП на стенках аппарата.

Отделенные от ПП нефтяные сырьевые материалы удаляются по выходному шьуцеру 5, а асфальто-смоло-парафиновый продукт (АСПП) выкристаллизо-

ываается на внутренней стеночной поверхности и днище устройства. Рубашечное пространство с целью роста T АСПП 4 внизу устройства гравитационно осажда-ется и следует в секцию 7 для товарного АСПП и, при необходимости подается на переработку в пищевой ПП. Повышение T потока парафинистой нефти, подавае-мого в ПДН, до T выше T плавления проводят, используя пластинчатые теплооб-менные устройства. Падение T проходит под влиянием водной фазы с T 5...25°C, а ее возрастание подогретой воды в жидком или парообразном состоянии.

Таким образом, для получения товарного парафина необходима разработка промышленного депарафинизатора нефти для уменьшения интенсивности выпадения АСПО и получением конечного асфальто-смоло-парафинового продукта, це-на которого выше нефти.

1.3 Свойства твердых парафинов, как влагоотталкивающих компонентов упаковочных материалов

ПП, реализуемые при выработке парафинированных бумажных и картон-ных изделий должны иметь сравнительно большую твердость, прочность на раз-рыв, T слипания, блеск, малую влагопроницаемость и др. [88].

Твердостью ПП считают их возможность поддерживать форму под влияние нагружения, причем данный параметр обусловлен T , которую необходимо обо-значит в процессе испытаний.

В зарубежных источниках о твердости ПП подчас судят по их прочности при разрыве, пенетрации и модулю жесткости [88]. В публикации [145] приведе-ны результаты измерения прочности идентичного (усилие, нужное для разрыва бруска ПП) при варьируемых T .

При этом установлено, что при падении T прочность ПП до определенного

порога повышается, а далее при -5°C снижается. Это обусловлено появлением мелких трещин, что невозможно исключить даже при медленном понижении T . В процессе стремления к T плавления ПП теряет параметры твердого вещества и становится пластичной массой.

Твердость ПП возможно найти методом пенетрации иглой. Для удовлетворительно обезмасленных ПП значение пенетрации составляет $0,9 \cdot 10^{-3} \dots 1,5 \cdot 10^{-3}$ м. Высокоплавким ПП соответствуют меньшие величины пенетрации по отношению к низкоплавким, т.е. они имеют более высокую твердость [13, 129]. В основном, пенетрацию находят при варьируемых T [147]. Кривые варьирования пенетрации ПП с учетом T дают возможность найти твердость ПП. Доля масла в ПП обуславливает его пенетрацию [103, 129, 143, 147], однако не существенно влияет на его T плавления.

Кроме масла на твердость ПП оказывает воздействие химсостав, в частности, молекулярная дисперсия n -алканов (более мелкие фракции обладают большей твердостью пологостью кривой T пенетрации), доля легкоплавких фракций, доля n -алканов, изо- и циклоалканов.

При повышенной доле изо- и циклоалканов пенетрация интенсифицируется и воздействие данных углеводородов на нее значительно выше по сравнению с воздействием молекулярной массы веса n -алканов. Кроме того, пенетрация в значительной степени зависит от присутствия в ПП ароматических углеводородов и их вязкостных свойств [88].

Некоторыми исследователями [108] было предложено определять твердость парафина по консистенции. Изучение консистенции показало, что в случае добавки даже малой доли масла она резко умягчается. В публикации [138] приведены результаты исследования твердости ПП и 2-а метода ее выявления – по глубине введения конусного элемента или шарика при определенных условиях. В данном случае глубина конусной пенетрации определяется уровнем нагрузки, как:

$$P^n = ah^2, \quad (1.3.1)$$

где P – значение нагрузки, кг; a – определенная константа; h – глубина конусного погружения, см; n – индекс твердости, обусловленный химическим составом ПП.

В основном для индустриальных твердых ПП при $15,5^{\circ}\text{C}$ n варьируется в пределах от 1,33 до 1,35; для ПП с малой долей «мягких» ПП, в пределах от 1,30 до 1,33. Для микрокристаллических ПП с большой долей нафтеновых углеводов и изоалканов, индекс твердости меняется в пределах от 1,20 до 1,24. Из работы [138] следует, что твердость существенно снижается при присутствии в ПП даже мизерной доли масла. Итак, с ростом T твердость ПП падает.

Рекомендован способ нахождения модуля сдвига для твердых ПП (жесткости) путем его отношения к площади поперечного сечения образца и к сдвиговому углу [139]. При таком подходе находят деформацию ПП при подведенном к нему сдвиговом напряжении сдвига при переменных T . Модуль сдвига ПП при переменных T в интервале от 35 до 40°C варьируется в $9\dots 15$ раз, а пенетрация при таких же T – лишь в $1,8\dots 2,5$ раза, что свидетельствует в пользу большой чувствительности к T модулей сдвига. К тому же, они не идентичны у ПП с идентичной T плавления, при разном происхождении. ПП, реализуемые в упаковочном секторе промышленности, должны обладать низкой влагопроницаемостью, при малом содержании водяных паров, поступающих сквозь единицу площади парафинированной бумаги за определенный временной интервал [132, 142]. Анализ влагопроницаемости приводит к выводу о том, что пар не проходит сквозь кристаллы ПП, а проскальзывает сквозь промежутки между ними. Интенсивность прохождения паров обусловлена происхождением, габаритами кристаллов ПП, их ориентацией в его объеме, кроме того, методом введения ПП в продукт, дальнейшей обработкой парафинированной субстанции, условий ее хранения и реализации. При учете параметров влагопроницаемость варьируется в пределах от $0,01$ до $1,7$ г пара на 1 м^2 в сутки [142].

Степень воздействия химсостава ПП на их показатели зависит от изменения плотности, T плавления, уровня пенетрации и характеристик компонентов ПП (n -, изо- и циклоалканов). Заметим, что все параметры ПП соответствуют конкретной T . С целью анализа воздействия состава ПП на его характеристики [129] была проведена перегонка и фракционная кристаллизация 39 малых фракций глубоко обезмасленных ПП. Эти фракции содержали от 0 до 99 (и выше) углеводов,

образующих комплекс с карбамидом.

На рисунке 1.3.1 приведены плотности фракций парафина в зависимости от их T плавления и параметра преломления. В скобках указан выход фракций в вес. % от исходного парафина. Из рисунка видна сложность состава фракций парафина и сложная зависимость плотности этих фракций от его химического состава.

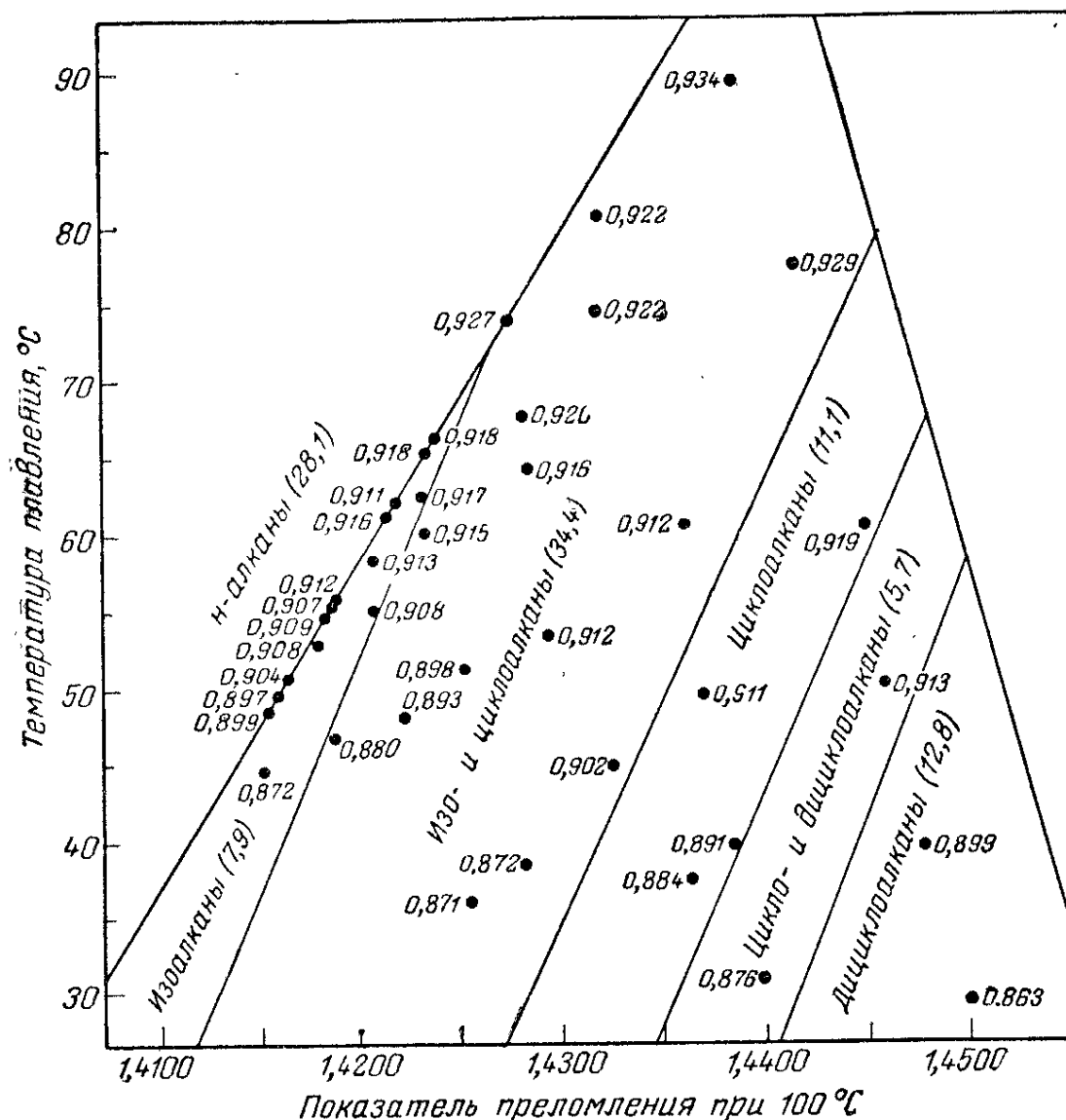


Рисунок 1.3.1 – Плотности фракций парафина при 25°C в зависимости от их T и параметров преломления [88]

В публикации [128] обосновано, что твердость n -алканов со степенью очистки 99...100% заметно выше по сравнению с товарными ПП. T слипания у данных n -алканов примерно на 12% выше по сравнению с товарными ПП. Коэффициент трения, влияющий на работу автоматов для упаковывания, у n -алканов ниже по сравнению с товарными ПП, и с повышением T плавления уменьшается, а у

товарных ПП растет.

Блеск *n*-алканов более ярко выраженный по сравнению с товарными ПП, однако при увеличении скорости снижения *T* он ухудшается, а у товарных ПП наоборот. На степень пенетрации и *T* слипания, помимо присутствия в ПП изо- и циклоалканов, значительно влияют размер фракции ПП и соотношение легко- и высокоплавких составляющих.

В итоге, из изложенного следует отметить следующее:

- низкоплавкие составляющие ПП определяют рост степени пенетрацию и низкую *T* слипания;
- рост доли *n*-алканов обуславливает падение степени пенетрации и рост *T* слипания;
- сокращение интервала молекулярных масс *n*-алканов обуславливает рост *T* слипания и снижение интенсивности пенетрации под влиянием *T*;
- при условии роста доли в ПП высокомолекулярных изо- и циклоалканов прочность парафина на разрыв возрастает.

Визуально ПП является прозрачной или белой субстанцией без выраженного аромата и вкусовых ощущений. На ощупь он представляется вязким и жирным, но под влиянием определенных *T* ПП трансформируется в жидкость. Он растворяется в минеральных или растительных маслах, но не растворим в водной среде. В таблице 1.3.1 приведен ряд органолептических и физических свойств пищевого парафина и их средние значения [102].

Таблица 1.3.1 – Физические свойства пищевого парафина (приведены средние значения) [102]

| Название показателя: | Описание |
|---|---|
| Цветовая гамма | Чисто белая |
| Аромат | Отсутствует |
| Вкусовые ощущения | Отсутствуют |
| Состояние (при 20°C и давлении 1 атм.) | твердое, жирное при тактильном восприятии |
| ρ ПП (при 15°C и давлении 1 атм.), кг/м ³ | 0,880...0,915 |
| <i>T</i> плавления ПП, °C | 45...65 |
| <i>T</i> кипения ПП, °C | 300...500 |
| <i>T</i> вспышки, °C | не ниже 160 |
| <i>T</i> самовоспламенения, °C | не ниже 300 |
| Удельная теплота сгорания, МДж/кг | 11,2 |

| | |
|---|-------------------|
| λ (при 20°C и 1 атм.), Вт/(м·К) | 0,267 |
| Массовая теплоемкость, Дж/(кг·К) | 2200 |
| Удельное сопротивление, Ом·см | $3 \cdot 10^{18}$ |
| Масса молярная масса, г/моль | 300...450 |

Химические параметры ПП подобны параметрам включенных в его состав метановым углеводородным компонентам. При обычной T ПП стабилен при воздействии кислотных сред и оснований, щелочных металлов, различных окислителей и галогенов. При повышении T ПП взаимодействует с галогенами, при окислительных процессах формируются карбоновые кислоты, под влиянием кислородной среды – высшие жирные кислоты, спирты и иные кислородные субстанции.

1.4 Перспективы промышленного использования пищевого парафина, в особенности в области получения влагоотталкивающих пленочных структур

В современных условиях ПП широко применяется в пищевой индустрии. Раньше их в данной отрасли промышленности лимитировалось только парафинированием молочных пакетов и покрытием иной тары и упаковки из бумаги. В настоящий момент ПП применяется еще обширнее, особенно под маркой П-2, в частности, для покрытия плодов с целью предохранения их от тления и загрязнения. В сыроварении парафин применяется для покрытия корок сыров [93, 127]. Пищевой парафин и его применение для покрытия пищевых продуктов приведены на рисунке 1.4.1.



а

б

Рисунок 1.4.1 – Пищевой парафин и его применение для покрытия пищевых продуктов: а) операция разрезания пищевого ПП; б) материалы с парафиновым покрытием

ПП реализуют при получении кондитерских изделий, как вспомогательных компоненты, к примеру, в составе «глянца» при дражировании продукции, а также смазочных материалов, в частности, для емкостей для карамельной массы в формующих установках для устранения прилипания карамельной массы.

Таким образом, основная цель парафинов при их применении кондитерской индустрии это исключение слипания (адгезии) кондитерских продуктов и улучшение внешнего состояния их поверхностного слоя. ПП служит, как непременная составная часть «глянца» с целью дражировки кондитерских продуктов, к примеру, драже или карамели. С целью исключения слипания карамельной субстанции к поверхностям аппаратов, инвентаря ПП служит добавкой к смазочным материалам. Добавочно ПП реализуется при парафинировании бумажных материалов для завертывания и упаковывания кондитерских продуктов. ППП марки E905c допущен для применения в пищевой индустрии России, как пищевой премикс, глазирователь, герметик и разделитель.

Для производства защитных пленок на базе парафиновых комплексов применяют поли- этиленовые и изобутиленовые субстанции из водных и поливиниловых спиртовых растворов, а также поливинилбутираля, растворенного в водной среде поливинилацетата и композиции винилиден- и винил- хлоридов и др.

Перспективными подходами к модернизации и разработке оригинального технического оформления обозначенных процедур в пищевой индустрии служат реализация технологий антикоррозионной защиты металлов и применение для производства деталей установок из термо- и морозоустойчивых полимеров для интенсификации технологических процедур и наибольшей сохранности пищевой ценности материалов в процессе их хранения [11].

Отметим, что основной ареал применения ПП находится в целлюлозокартонная и бумажной отраслях, к примеру, на предприятиях, ориентированных на выработку бумажных упаковочных материалов для плодоовощных, кондитерских и молочных продуктов, сплавов для защиты сырных изделий и др.

С учетом расширения ареала реализации пищевого ПП возникают нерешенные задачи по улучшению влагонепроницаемости, обеспечению определенных T слипания, уровня эластичности и устойчивости к низким T , снижению адгезии и др.

По причине того, что индустриальные ПП нефтяного происхождения имеют разброс данных по физико-механическим параметрам, изыскиваются пути создания оригинальных композиционных парафинированных материалов при использовании поправочной коррекции требуемых соотношениях ПП и иных полимерных субстанций, нужных для предотвращения негативного аромата, исключения наличия канцерогенов в итоговой продукции, иными словами осуществляется ориентированное варьирование параметров пищевых ПП без дальнейших негативных последствий.

С увеличением производства расфасованных пищевых изделий повышается потребность в выпуске определенных упаковочных материалов, к примеру, на основе твердых ПП нефтяного происхождения, которые производят, как уже упоминалось, путем процедуры глубокой очистки сырцов ПП и реализуют в основном для пропитки упаковочных продуктов, взаимодействующих с обезвоженными дисперсными субстанциями (парафин марки П-2 при маслосодержании 0,9 массовых %) и не контактирующих (марки П-3 и П-1 при маслосодержании, 2,3...0,5 массовых % соответственно), причем парафины марки П-1 можно ис-

пользовать также как П-2, в том числе и при производстве кондитерской продукции [60]. К требованиям для упаковочных материалов можно добавить продолжительность и низкая энергоемкость процедуры хранения и, кроме того, привлекательное внешнее состояние, удобство транспортировки и реализации товаров [12].

Развитие теоретических положений, обуславливающих корреляцию между составом и характеристиками твердообразных углеводов нефтяной природы, нашло место в работах Н.И. Черножукова и его последователей и позволило расширить ареал их использования в различных индустриальных областях, в частности физических антиозонантов, восковых композиций в пищевой индустрии, радиоэлектронике и др.

Результаты изучения твердообразных углеводов явились основой выбора фракций парафина для окислительных реакций синтетических жирных кислотных сред, моющих препаратов и различных поверхностно-активных веществ.

Становится очевидным, что для рационального применения твердообразных углеводородных субстанций, являющихся отходами при выработке масел нефтяной природы резонно комплексно решить ряд физико-химических задач и вопросов экологической безопасности при проектировании без и малоотходных технологических потоков [60].

Аппаратура, работающая в производстве пищевых продуктов, по роду своего предназначения требует применения особых масел и смазок, безвредных для здоровья человека. В пищевой промышленности к маслам и смазкам для машин и механизмов предъявляются особо жесткие требования [115]. Белое парафиновое масло для оборудования пищевой промышленности AIMOL Foodline WP-32 (старое название AIMOL-M Foodmax BASIC 32) применяется для целей общей смазки в тех операциях, где возможен непосредственный (прямой) контакт с продуктами питания (как человека, так и животных). Обеспечивает превосходные результаты в качестве универсального смазочного вещества в текстильной, трикотажной, пищевой, медицинской, оловянной промышленности, предприятиях по розливу напитков, особенно там, где необходим высокий уровень чистоты или в условиях, где требуется регулярная очистка водой.

Также используется в качестве базового масла для приготовления пищевых масел и смазок AIMOL Foodline WP-32, который применяется в качестве масла для тестоделения, а также в качестве смазочного материала для резок, ножей, конвейеров и роликов в упаковочном оборудовании. Белое парафиновое масло также подходит в качестве антикоррозионного материала для машин пищевой промышленности.

Белое парафиновое масло AIMOL Foodline WP-32 соответствуют стандартам в области пищевой индустрии NSF и InS H1, 3-H и HX-1, а также в области медицины USP (США), BP (Англия) и FDA (США). Допуск 3-H дает возможность реализовывать ПП на предприятиях хлебобулочной ориентации, как смазочная субстанция для тестоделительных аппаратов с учетом требований HACCP [105].

Композицию ПП с канифолью и жирами растительного происхождения, где массовое содержание ПП находится в пределах от 5% до 10%, обозначают, как «пивная смолка» и применяют при осмоливании деревянных резервуаров для хранения пивных продуктов и дрожжей по ТИ 18-6-47-85, для чего на их внутренние поверхности и наносится данная композиция [17, 33, 90]. Кроме того, применение масла ПП привлекательно в виде салатного заправочного премикса (майонеза), что привлекает население, следящее за фигурой и стремящееся сбросить вес.

Применять парафиновую жидкость нефтяной природы, как продукт многостадийной очистки (вазелиновое масло) предлагает известный французский исследователь Пьер Дюкан [32]. В итоге реализуется прозрачная маслянистая жидкая безвкусная лишённая запаха среда [93], однако применение парафиновых композиций в продуктах животного и растительного происхождения обуславливает тщательную проверку на экологическую безвредность и изучение на предмет негативного воздействия на здоровье людей.

Принимая во внимание то, что твердые высокоочищенные ПП особой подгруппы, которыми пропитывают пищевые изделия для упаковывания, в них исключается присутствие канцерогенов, к примеру, бенз- α -пирен, который является ароматическим пятикольчатым углеводородом (рис. 1.4.2) и обусловлен рядом

параметров, приведенных в таблице 1.4.1 [88]. К еще одному известному углеводородосодержащему изделию можно отнести жевательную резинку, в основе которой лежат как природные ингредиенты, так и полиэтиленовые и парафиносодержащие смолы [58]. Ужесточение качественных лимитов товарного ПП конкретно для конкретного месторождения, как и для Северного Каспия [11, 42, 105].

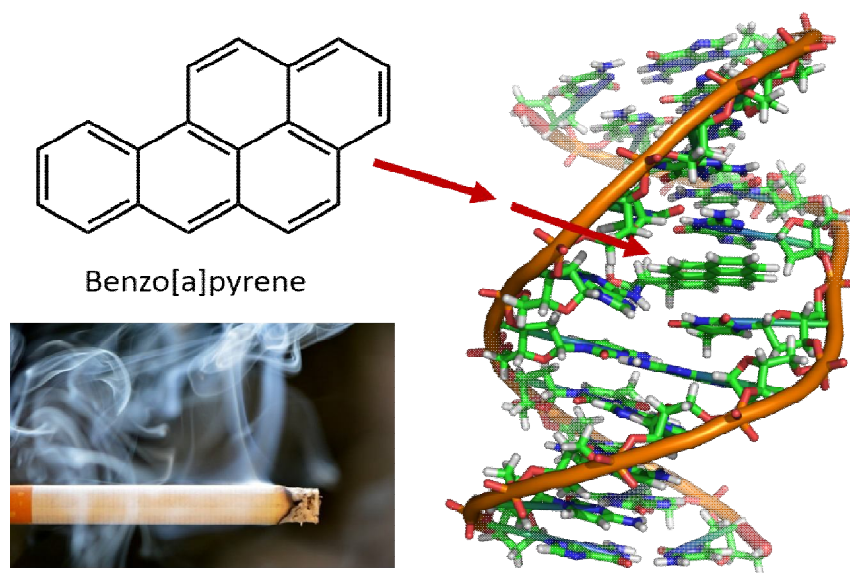


Рисунок 1.4.2 – Вид бенз- α -пиреновой молекулы

Долю бенз- α -пирена в ПП находят спектральным путем [88].

Таблица 1.4.1 – Основные свойства бенз- α -пирена [88]

| Свойства | Величина |
|-----------------------------|-----------|
| Молекулярная масса | 252,4 |
| T плавления, °С | 176...178 |
| T кипения при 10 Торр, °С | 310...313 |

Итак, актуальность выработки ПП определяется целесообразностью утилизации ПП нефтяной природы с ориентированным совершенствованием технологических подходов к переработке нефтяного сырья, включающего ПП с определенными, в частности, теплофизическими свойствами во взаимосвязи с физико-механическими эксплуатационными параметрами, его доочистка на нефтяных перерабатывающих и химических производствах с выработкой ТПП, включая и пищевые парафиновые материалы.

1.5 Анализ современных возможностей аппаратного обеспечения технологий парафинирования пищевых покрытий

Для обеспечения у тары и материалам для упаковки жесткости и влагостойчивости реализуют различные методы их пропитывания и защиты восковыми субстанциями: защита наружной и внутренней поверхности картона; пропитывание средних гофрированных картонных прослоек; пропитывание картонного материала при его производства и после него.

Подчас применяют комбинацию пропитывания и покрытие картона микровосковой субстанцией. Пропитывание водостойкими комплексами обозначают как импрегнирование.

Тонкий слой наносится в горячем виде посредством роликовых механизмов. Более габаритный слой наносят расплавленным комплексом сквозь щелевую головку на перемещающуюся картонную заготовку. Пропитывание картонного материала проводят посредством окунания заготовки в емкость с расплавом или путем прохождения расплава сквозь вертикально расположенные каналы гофров.

Парафинизация бумажного материала преимущественно проводят из горячих расплавов с долей специальных премиксов. Известно два метода обработки бумажных материалов горячими расплавами: путями пропитывания и покрытия. Они осуществляются в различных установках при разной T расплава.

При пропитывании T расплава превышает 150°C , ПП легко впитывается в капиллярно-пористый бумажный материал перемещающийся в ванне и равномерно распределяется по объему без формирования защитного пленочного покрытия.

На рисунке 1.5.1 представлена схема машины [109], работающая в режиме пропитки парафина в структуру упаковочного материала.

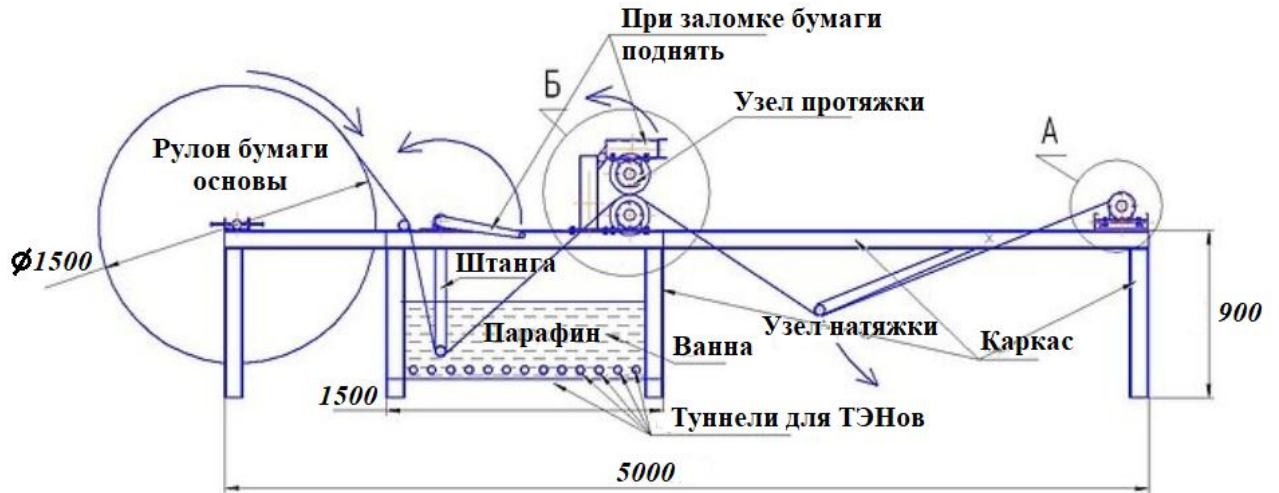


Рисунок 1.5.1 – Схема машины для пропитки парафином упаковочной бумаги

Машина работает следующим образом. Бумага основа ставится в гнездо вала размотки, штанга и верхний вал узла протяжки поднимается, бумага основа протягивается и наклеивается на гильзу. Штанга и узел протяжки (рис. 1.5.2) опускается. Станок включается, скорость вала намотки и валов протяжки регулируется частотными преобразователями. В случае работы валов протяжки с меньшей скоростью, чем наматывающего узла, натяжку основы при намотке дает узел натяжки, который натягивает бумагу основу под собственной тяжестью.

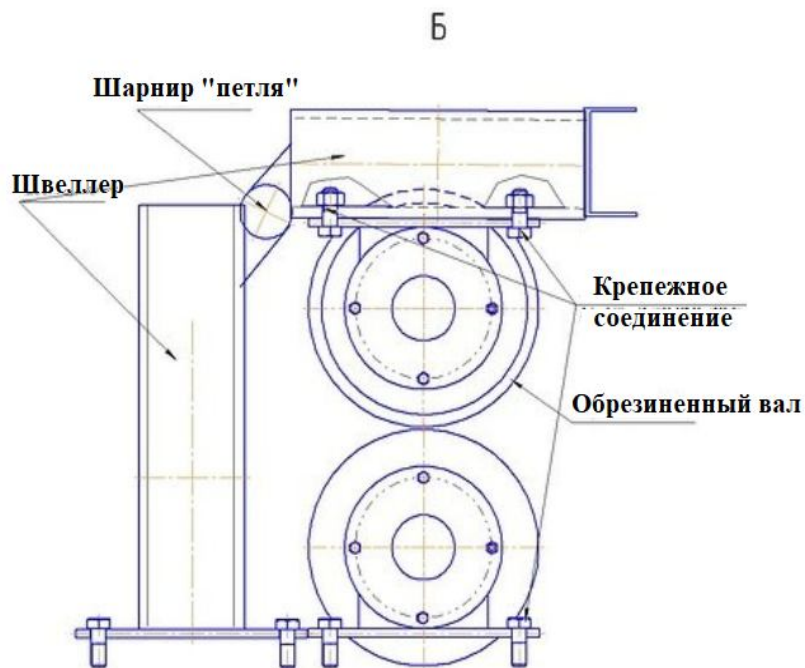


Рисунок 1.5.2 – Узел протяжки устройства (рис. 1.5.1)

При процедуре покрытия на поверхности бумажной основы формируется эластичная пленка. На рисунке 1.5.3 показана схематично установка для покрытия ПП поверхности бумажного материала [15]. Установка скомпонована из раската полотна из бумаги 1, натяжного механизма 2, механизма для нанесения пленки 3, шиберной заслонки 4, и накатного механизма 6. В обязательном порядке устанавливается холодильный цилиндр 5, обуславливающий затвердевание расплава ПП на поверхности бумажной основы. T расплава находится в пределах от 125 до 150°C. Относительная масса пленки варьируется в пределах 20...23 г/м².

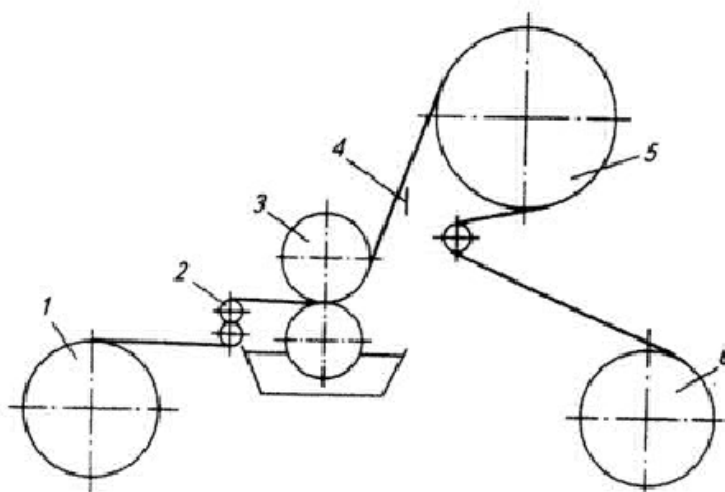


Рисунок 1.5.3 – Установка для покрытия ПП мешочной бумажной основы [15]

Двустороннее покрытие осуществляют посредством прохождения бумажного материала через емкость для пропитывания (рис. 1.5.4). Бумажное полотно с узла размотки направляется в емкость, в которой посредством валков его вводят в расплав. Далее оно с защитным слоем ПП транспортируется между 2-мя отжимными валками, удаляющими избыток комплекса.

Впоследствии оно поступает на валки для выравнивания, которые обеспечивают равномерность и гладкость покрытия по причине большой интенсивности их вращения. С целью приемлемого застывания ПП бумажный материал проходит через емкость с холодной водной средой и далее он подается на накат.

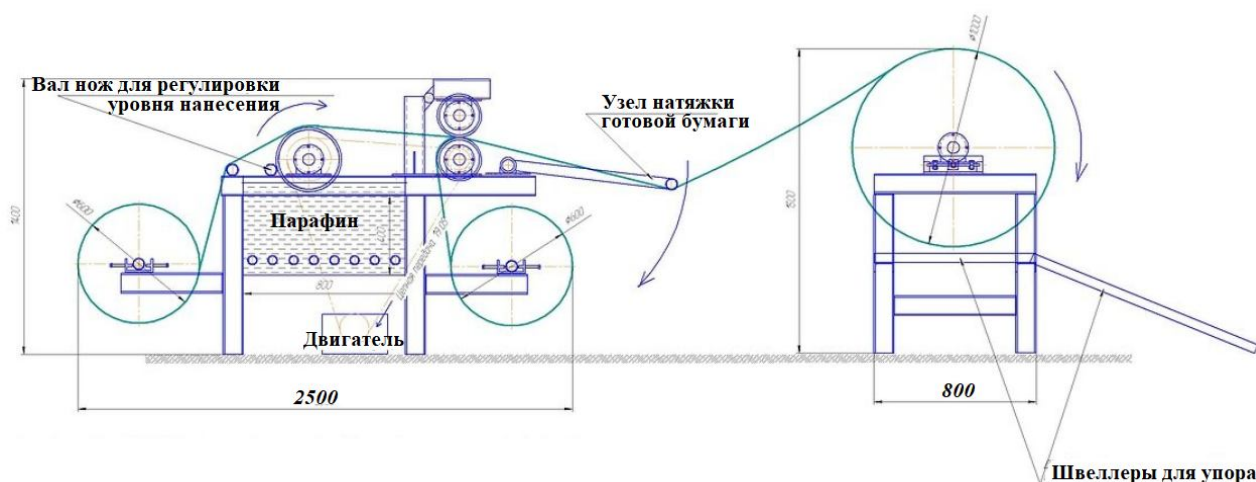


Рисунок 1.5.4 – Установка для покрытия ПП нижней поверхности упаковочной бумажной основы [109]

Принцип работы станка, представленного на рисунке 1.5.4, заключается в обмазывании расплавленным парафином упаковочного материала и наклеивание другой основы на горячий парафин, далее намотка на картонную гильзу. Станок состоит из двух частей: самого станка и стола намотки готовой продукции. Парафин разогревается в ванне и наполняется до погружения обмазанного вала в парафин. При работе станка и уменьшении уровня парафина он добавляется в ванну по мере его расходования.

Ниже, на рисунке 1.5.5, представлен внешний вид современного парафинатора, предназначенного для нанесения слоя парафина на бумагу плотностью 25...300 г/м² [79].

Парафинатор (рис. 1.5.5) скомпонован из ряда узлов: устройства размотки рулона; устройства намотки; устройства нанесения парафина; рамы с приводом; ванны и системы управления.



Рисунок 1.5.5 – Парафинатор для бумаги и картона П-1050 [79]

Во всех вышеперечисленных технологиях для применения их в пищевой промышленности используется очищенный пищевой парафин, производство которого энергоемко, предусматривает многостадийность, контакт с дорогостоящими вспомогательными средами, что ограничивает реализацию парафинизации для придания специфических, в частности, водоотталкивающих свойств пищевых упаковочных материалов и покрытий.

Для выработки пищевого парафинового продукта из АСПО существуют несколько известных способов, при которых изначально при температурах в диапазоне 180...210°C производят влагоудаление и далее операцию экстрагирования [42].

В частности, с целью выработки пищевого парафина, рекомендуется в технологический поток для разделения АСПО или выработки на ТГЦ ввести узел гидроочистки по схеме, показанной на рисунке 1.5.6.



Рисунок 1.5.6 – Технологический поток переработки парафиновых веществ и АСПО

Такая модификация потока даст возможность удалить из получаемого технического парафина негативные ароматизирующие, нестабильные азотистые, сернистые и смолистые соединения, что в итоге обуславливает его белый цвет, обеспечивая, таким образом, ему качественные показатели, соответствующие техническому и даже пищевому ПП.

Следует отметить, что для рационального применения представленной на рисунке 1.5.6 технологической схемы необходимо провести исследования по определению оптимальных режимных параметров, проводимых процессов, а также компоновке и выявлению технико-экономических показателей проектируемого технологического оборудования.

Глава 2 Совершенствование способов выработки парафина из асфальто-смоло-парафиновых отложений и его технического обеспечения

Анализ, проведенный в первой главе, показал, что непосредственно парафин вырабатывают из продуктов очистки масляных фракций и гудрона, т.е. их рафинатов, при этом известны субстанции с высокой долей ПП, самопроизвольно формирующимися при обработке, перевозке и хранении нефтяного сырья, которые не подверженные утилизации и к тому же служащими субстанциями, отрицательно воздействующими на обозначенные процедуры.

К таким продуктам можно причислить АСПО. Существуют методы минимизации отложений ПП в пласте, в подъемных трубопроводах, а также при сборе и транспортировании нефтепродуктов, но большинство из них не реализовано по причине затруднений при внедрении и высокой энергоемкости обозначенных способов.

2.1 Исследования процессов образования асфальто-смоло-парафиновых отложений

Механизм накопления АСПО зависит от соотношения прочности закрепления кристаллов парафина на контактирующей с нефтью внутренней поверхности оборудования, а также их скоплений при прилипанию к ней и при непосредственном возникновении в пристенном слое. Отметим, что эти два способа находятся во взаимосвязи со скоростью накопления кристаллической парафиновой массы в

потоке нефтепродуктов.

Присутствие твердых включений в потоке нефтепродуктов, обусловленное выпадением в них парафиновых кристаллообразований, определяет все параметры неоднородных сред с добавочными газовыми включениями. Используя статистическую обработку и микрофотографии проб нефтяного сырья многих скважин можно прийти к выводу о том, что накапливающаяся в материале нефтяной природы суспензия ПП представляется грубодисперсной композицией [124, 125]. На фотографических снимках явно наблюдаются кристаллообразования и кристаллические комплексы. Включения, имеющие размер, превышающий 3 мкм, под микроскопом выглядят не как кристаллы, а в виде их комплексов (рис. 2.1.1).

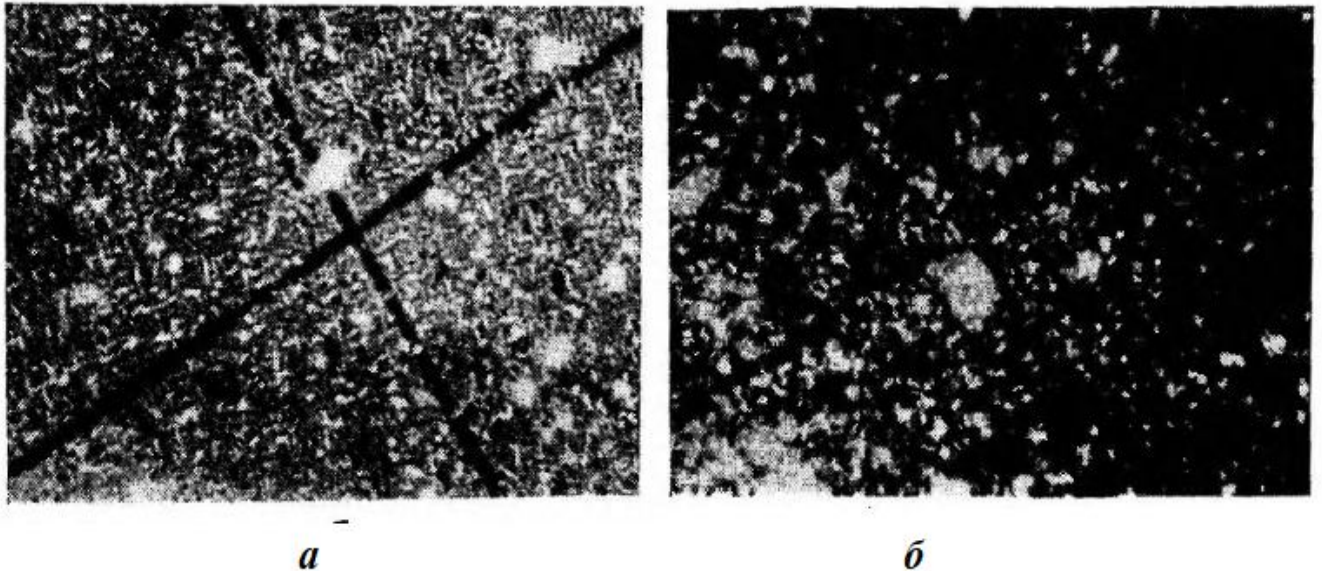


Рисунок 2.1.1 – Микрофотография кристаллов парафина в нефти
(с увеличением в 200 раз):

а – Абдрахмановская площадь, скв. 116; *б* – Бавлинское месторождение, скв. 459

В таблице 2.1.1 показаны данные по гранулометрическому анализу 10000 твердых кристаллических включений, подсчитанных при визуальном микроскопном анализе по образцам из 60-ти скважин Ромашкинского месторождения для видимой части кристаллов.

Как следует из анализа таблицы, основная часть парафиновых кристаллических включений, видимых под микроскопом при 200-кратном увеличении, обладает размером (по их максимальному значению) около 10...30 мкм.

Таблица 2.1.1 – Гранулометрический анализ фракционного состава твердых парафиновых включений

| Показатель | Средний размер включений, мкм | | | | |
|---|-------------------------------|-------|--------|---------|----------|
| | 1...3 | 3...7 | 7...20 | 20...50 | 50...360 |
| Число кристаллообразование и их комплексов, % | 69 | 20 | 5 | 2,5 | 3,5 |

Суспензия ПП в материалах нефтяной природы подобна произвольной грубодисперсной композиции и определяется кинетической и агрегативной степенью стабильности. Под стабильностью кинетического вида имеют в виду возможность комплекса находиться в состоянии равновесия между его составляющими во всем объеме объекта исследования. Заметим, что при прочих равных условиях интенсивность осаждения включений на дно емкости v определяется в параболической зависимости от радиуса осаждаемого включения r [124, 125], т.е.: $v = f(r^2)$.

Опираясь на полученные результаты, были найдены продолжительность и интенсивность осаждения всех кристаллообразований в парафиновых включениях, а также скорость операции осаждения:

$$\tau = \frac{h}{v}, \quad (2.1.1)$$

$$v = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)g}{18\mu_2} = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)g}{18\vartheta\rho_2}, \quad (2.1.2)$$

где h – высота емкости с образцом нефтепродукта, м; d – диаметр включения, м; ρ_1, ρ_2 – плотности дисперсной и дисперсионной среды, кг/м³; μ_2 – коэффициент динамической вязкости дисперсионной среды Па·с; ϑ – коэффициент ее кинематической вязкости, м²/с.

При прочих равных условиях масса M образующихся асфальто-смолопарафиновых веществ (АСПВ) определяется в зависимости от продолжительности осаждения τ в некоторой степени n :

$$M = A\tau^n, \quad (2.1.3)$$

где A – параметр осаждения АСПВ; τ – продолжительность осаждения АСПВ; n – тангенс угла наклона линии тренда в логарифмических координатах

Следует отметить, что полученные результаты посредством соотношения 2.1.3 требуют экспериментальной проверки.

Для полной ясности картины дальнейшей работы предлагается задаться первоначальным сечением АСПВ. Предположительно это криволинейная трапеция, ограниченная границами цилиндрического стакана (рис. 2.1.2). Как видно, осадок АСПВ представляет собой объемную фигуру, полученную путем вращения криволинейной трапеции вокруг оси ОУ.

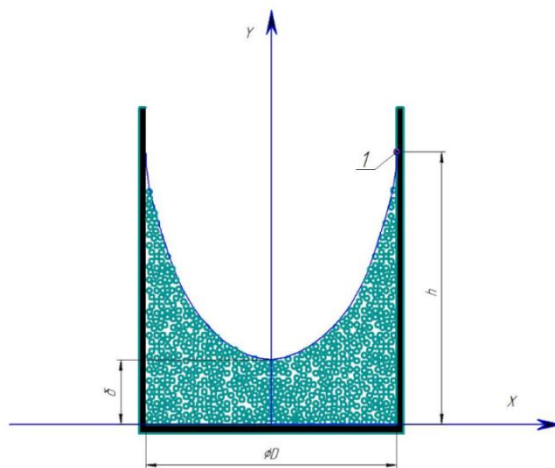


Рисунок 2.1.2 – Осадок АСПВ в сечении

Из рисунка 2.1.2 следует, что объем фигуры представляет собой разность объемов цилиндра и параболоида вращения, т.е.:

$$V_{\text{АСПВ}} = V_{\text{ц}} - V_{\text{п.в.}},$$

где $V_{\text{ц}} = \frac{\pi D^2 h}{4}$ – объем цилиндра, м^3 ; $V_{\text{п.в.}} = \frac{\pi D^2 h}{8}$ – объем параболоида вращения, м^3 ; D , h – диаметр и высота соответственно, м. Высота h является общей для обеих фигур, следовательно:

$$V_{\text{АСПВ}} = \frac{\pi D^2 h}{4} - \frac{\pi D^2 h}{8} = \frac{\pi D^2 h}{8}. \quad (2.1.4)$$

Учитывая, что $V_{\text{АСПВ}} = \frac{M(\text{АСПВ})}{\rho(\text{АСПВ})}$, из соотношения 2.1.4 выведем величину h :

$$\frac{M}{\rho} = \frac{\pi D^2 h}{8} \Rightarrow h = \frac{8M}{\pi D^2 \rho}. \quad (2.1.5)$$

Зная все величины, входящие в уравнение 2.1.5, можно вычислить h :

$$h = \frac{8 \cdot 0,103}{3,14 \cdot 0,00336 \cdot 905} = 0,0863 \text{ м.}$$

Приняв, что все точки в сечении равно отделены друг от друга и симметричны, можно определить коэффициент a в параболическом уравнении, необходимый для построения параболы, который в дальнейшем позволит определиться с размерами площади сечения криволинейной трапеции и в итоге смоделировать механизм оседания АСПВ в цилиндрическом слое.

Запишем уравнение параболы:

$$y = ax^2 + \delta,$$

примем для него следующие значения: $y = h = 0,0863$ м; $x = \frac{D}{2} = 0,029$ м; $\delta = 0,038$ м. Вычислим искомый коэффициент: $a = 59,8$, при котором параболическое уравнение примет следующий вид:

$$y = 59,8x^2 + 0,038. \quad (2.1.6)$$

Построим график полученного уравнения (рис. 2.1.3).

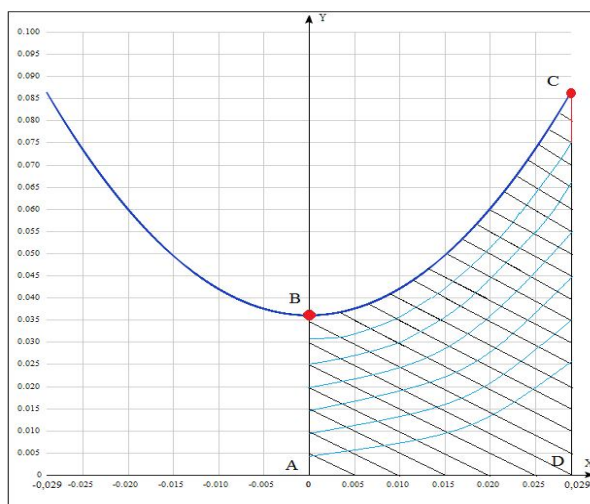


Рисунок 2.1.3 – График оседания АСПВ в цилиндрическом слое

Данный график демонстрирует характер оседания АСПВ в цилиндрическом слое. Предполагается, что образование новой фазы будет схоже с предыдущим слоем, за счет налипания новых частиц АСПВ в процессе кристаллизации. Условно разделим данное сечение на равные части и рассмотрим площадь криволинейной трапеции ABCD (рис. 2.1.3). Интегрирование уравнения 2.1.6 для заштрихованного участка позволит получить величину его площади S , которая в

итоге равна $0,00318 \text{ м}^2$.

На рисунке 2.1.4 показана искомая площадь криволинейной трапеции, которая наглядно показывает величину слоя, отложившейся в процессе осаждения АСПВ.

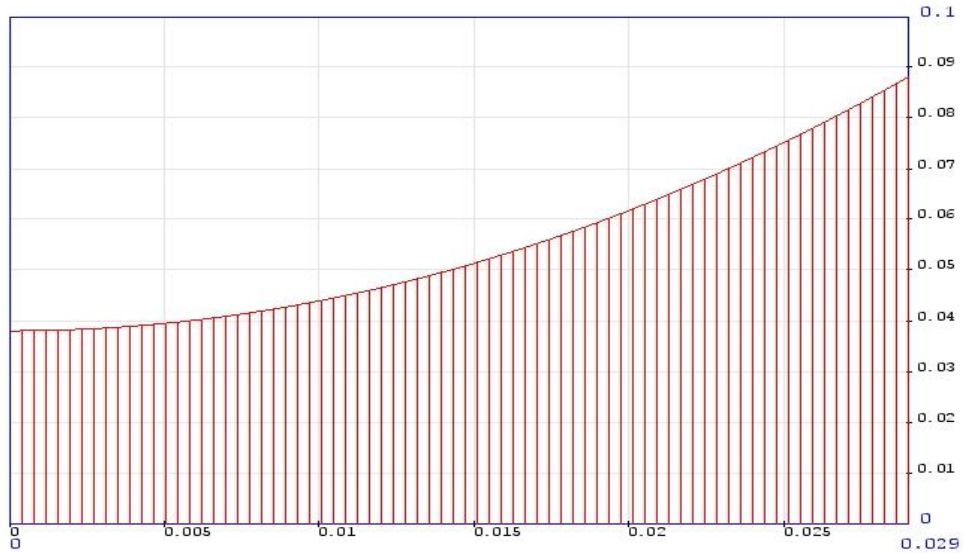


Рисунок 2.1.4 – График площади криволинейной трапеции

Для анализа эквивалентной толщины осажденного слоя АСПВ (рис. 2.1.5), добавим величину эквивалентного объема АСПВ и приравняем её к объему АСПВ полученному в результате экспериментов (приложение В): $V_{\text{АСПВ}} = V_{\text{АСПВ}}^{\text{ЭКВ}}$.

Отсюда следует, что:

$$\delta_{\text{ЭКВ}} = \frac{4 * V_{\text{АСПВ}}^{\text{ЭКВ}}}{\pi D^2} = \frac{4M}{\pi D^2 \rho}, \quad (2.1.7)$$

тогда:

$$\delta_{\text{ЭКВ}} = \frac{4 \cdot 0,103}{3,14 \cdot 0,00336 \cdot 905} = 0,043 \text{ м.}$$

В первом приближении относительная погрешность между полученными в ходе расчета и заданными данными составила:

$$\delta = \frac{0,043 - 0,038}{0,038} \cdot 100\% = 13,15\%$$

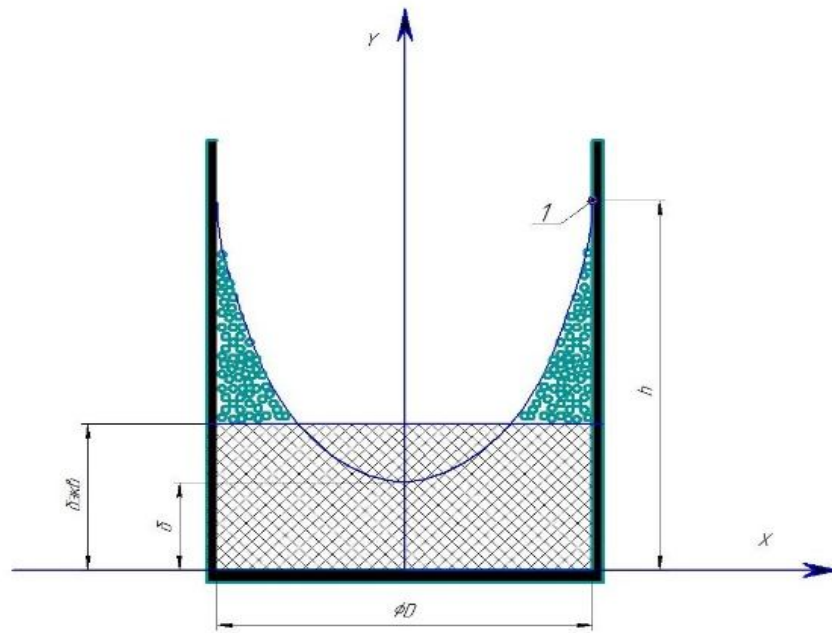


Рисунок 2.1.5 – Эквивалентная толщина осадка АСПВ

Скорость выделения или поглощения тепловой энергии в ареале фазового перехода значительно больше скорости ее трансфера путем теплопроводности или квазикондуктивности, поэтому размеры такого ареала стремятся к минимизации. Процедура смены агрегатного состояния материала локализуется в малом диапазоне его объемного пространства, так называемом фронте перехода, где поток тепловой энергии от границы фазового раздела во вновь образованную фазу для поверхности цилиндрической формы (рис. 2.1.6) имеет следующий вид [9, 65].

$$Q_1 = Q_\phi + Q_2, \quad (2.1.8)$$

где Q_ϕ , Q_2 – поток тепловой энергии при фазовом переходе и он же при подводе к фронту из исходной среды, Дж. Отметим, что температурный градиент в исходной среде стремится к нулевому значению, поэтому $Q_2 \approx 0$.

Поток тепловой энергии при фазовом превращении на границе поверхности фазового раздела рассчитывается как:

$$Q_\phi = 2\pi RLr\rho_1 \frac{dR}{d\tau}, \quad (2.1.9)$$

где R , L – текущая величина радиуса и длины цилиндрической прослойки, м; r –

удельная тепловая энергия фазового преобразования, Дж/кг; ρ_1 – плотность исходной среды, кг/м³; $\frac{dR}{d\tau}$ – скорость в радиальном направлении трансфера новой фазы.

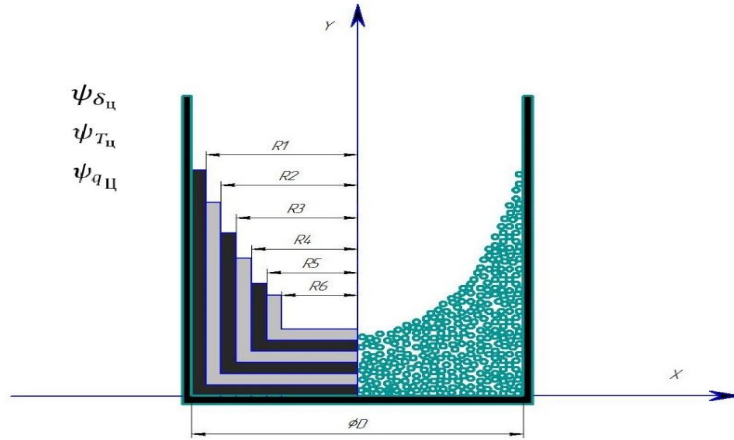


Рисунок 2.1.6 – Дисперсные включения в эмульсии в емкости

Поток тепловой энергии во вновь сформированную среду можно примерно оценить через следующее соотношение:

$$Q_1 \approx 2\pi\lambda_1 L \frac{\Delta t}{\ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad (2.1.10)$$

где R_1, R_2 – исходная и итоговая величина радиус-вектора слоя цилиндрической формы, м; λ_1 – теплопроводность материала, Вт/(м К).

Приравнявая обе части соотношений (2.1.9) и (2.1.10) путем разделения переменных при процедуре их интегрирования по глубине вновь сформированной среды имеем:

$$\ln \frac{R_2}{R_1} \int_{R_1}^{R_2} R dR = \frac{\lambda_1}{r\rho_1} \Delta t \int_0^{\tau} d\tau. \quad (2.1.11)$$

Отсюда следует:

$$R_2^2 - R_1^2 = \frac{\lambda_1 \Delta t \tau}{\ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad (2.1.12)$$

здесь с учетом высоты слоя имеем: $\delta_{и} = R_2 - R_1$, при этом разница квадратов радиус-векторов есть: $R_2^2 - R_1^2 = (R_2 + R_1)(R_2 - R_1)$.

В ходе проведенных экспериментов (приложение Г) была определена скорость осаждения АСПВ, которая составила $v = 1,265 \cdot 10^{-4}$ м/с. Следовательно, значения конечного радиус вектора составит: $R_2 = v \cdot \tau$.

Результаты расчетов конечных и начальных радиус векторов (R_1, R_2) и толщины слоя $\delta_{ц}$ приведены в таблице 2.1.2. При этом отношение толщины слоя к радиусу R_1 , есть величина $\Delta_{ц} = \frac{\delta_{ц}}{R_1}$.

Находим толщину слоя вновь созданной фазы в цилиндрической форме из следующей зависимости:

$$\delta_{ц} = \psi_{\delta_{ц}} \sqrt{\frac{2\lambda_1 \Delta t \tau}{r \rho_1}} = \psi_{\delta_{ц}} \sqrt{\frac{2a_1 c_1 \Delta t \tau}{r}}, \quad (2.1.13)$$

где $\psi_{\delta_{ц}}$ – геометрический показатель слоя продукта, a_1 – температуропроводность вновь образованной среды, м²/с; c_1 – ее удельная теплоемкость, Дж/(кг·°К).

Геометрический показатель слоя продукта рассчитывается из следующего уравнения:

$$\psi_{\delta_{ц}} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{2}{\Delta_{ц}}\right) \ln(1 + \Delta_{ц})}}. \quad (2.1.14)$$

Из данного соотношения находим продолжительность формирования вновь образованной среды с учетом высоты ее слоя, температурного перепада и теплофизических характеристик АСПО.

$$\tau_{ц} = \frac{1}{2} \psi_{\tau_{ц}} \frac{r \rho_1 \delta_{ц}^2}{\lambda_1 \Delta t} = \frac{1}{2} \psi_{\tau_{ц}} \frac{r \delta_{ц}^2}{a_1 c_1 \Delta t}, \quad (2.1.15)$$

где $\psi_{\tau_{ц}}$ – геометрический показатель, обуславливающий зависимость формы слоя АСПО в течение операции, который вычисляется по соотношению:

$$\psi_{\tau_{ц}} = \left(1 + \frac{2}{\Delta_{ц}}\right) \ln(1 + \Delta_{ц}).$$

Осредненное значение плотности потока тепловой энергии в слое $q_{ц}^{CP}$ со средним цилиндрической формы с радиусом R_{cp} при определенном τ , при условии, что $R_{cp} = \frac{(R_2 + R_1)}{2}$, рассчитывается как:

$$q_{\text{Ц}}^{\text{CP}} = \psi_{q\text{Ц}} \sqrt{\frac{r\rho\lambda_1\Delta t}{2\tau}} = \psi_{q\text{Ц}} \sqrt{\frac{a_1c_1\Delta t\rho_1^2r}{2\tau}}, \quad (2.1.16)$$

где $\psi_{q\text{Ц}}$ – геометрический показатель, обуславливающий влияние формы слоя АСПО на плотность потока тепловой энергии.

Геометрический показатель $\psi_{q\text{Ц}}$ можно вычислить из следующего выражения:

$$\psi_{q\text{Ц}} = \frac{2}{\left(1 + \frac{2}{\Delta\text{Ц}}\right)\ln(1 + \Delta\text{Ц})} = \frac{2}{\psi_{\tau\text{Ц}}^2} = 2\psi_{\delta\text{Ц}}^2. \quad (2.1.17)$$

Результаты расчетов конечных и начальных радиус векторов (R , r) и толщины слоя $\delta_{\text{Ц}}$ приведены в таблице 2.1.2.

Из анализа этой таблицы следует, что за период 5 минут откладывается $\delta_{\text{Ц}}=38$ мм толщины слоя АСПВ.

Таблица 2.1.2 – Зависимость геометрических параметров цилиндрических слоев АСПВ от относительной толщины цилиндрического слоя АСПВ

| № пробы | τ , с | $R_1 \cdot 10^{-3}$, м | $R_2 \cdot 10^{-3}$, м | $\delta_{\text{Ц}} \cdot 10^{-3}$, м | $(R_2^2 - R_1^2) \cdot 10^{-3}$, м |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 180 | 0 | 23 | 23 | 529 |
| 2 | 300 | 23 | 38 | 15 | 915 |
| 3 | 600 | 38 | 76 | 38 | 4322 |
| 4 | 900 | 76 | 114 | 38 | 7220 |
| 5 | 1200 | 114 | 152 | 38 | 10110 |
| 6 | 1500 | 152 | 190 | 38 | 13000 |
| № пробы | $R_{\text{CP}} \cdot 10^{-3}$, м | $\Delta\text{Ц} \cdot 10^{-3}$, м | $\psi_{\delta_{\text{Ц}}}$ | $\psi_{\tau_{\text{Ц}}}$ | $\psi_{q_{\text{Ц}}}$ |
| 1 | - | - | - | - | - |
| 2 | 30,5 | 0,652 | 0,7 | 2,042 | 0,98 |
| 3 | 57 | 1 | 0,693 | 2,079 | 0,962 |
| 4 | 95 | 0,5 | 1,282 | 2,027 | 0,987 |
| 5 | 133 | 0,33 | 1,624 | 2,014 | 0,993 |
| 6 | 171 | 0,25 | 1,893 | 2,008 | 0,996 |

Подсчет значений относительных толщин цилиндрических слоев ($\Delta\text{Ц}$) необходимо производить, начиная со второй пробы, т.к. в первой пробе АСПВ, до момента её изъятия и проведения замеров, находится в растворенном состоянии, следовательно: $R_1 = 0$.

Скорость выделения или поглощения тепловой энергии в ареале фазового

перехода значительно больше скорости ее трансфера путем теплопроводности или квазикондуктивности, поэтому размеры такого ареала стремятся к минимизации. На фронтальной границе фазового преобразования поток тепловой энергии от границы раздела во вновь образованную среду для поверхности конической конфигурации (рис. 2.1.7) представляется в следующем виде [9, 65]:

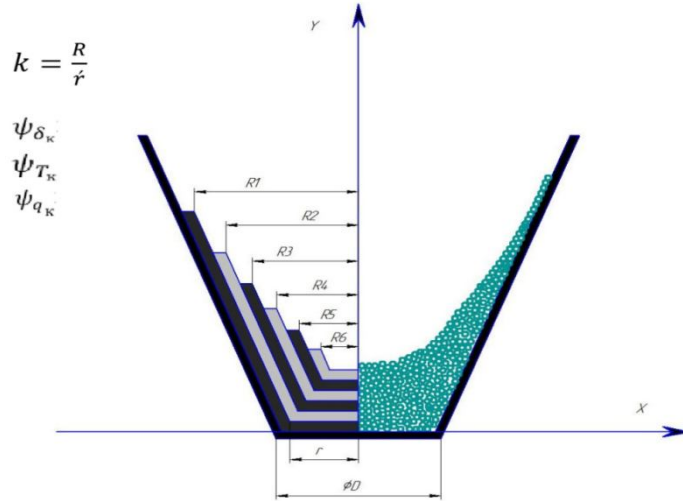


Рисунок 2.1.7 – Эмульсионные включения в емкости

Учитывая соотношения 2.1.8...2.1.10 и приравняв 2.1.9 к 2.1.10, с учетом рисунка 2.1.7 получим следующее соотношение:

$$\ln \frac{R_2}{R_1} \int_{R-r}^r (R + \dot{r}) dR = \frac{\lambda_1}{r\rho_1} \Delta t \int_0^\tau d\tau. \quad (2.1.18)$$

Из подобия оснований усеченного конуса следует: $k = \frac{R}{\dot{r}}$ или $k = \frac{200}{25} = 8$, тогда $\dot{r} = \frac{R}{k}$. В итоге получаем:

$$\int_{R_1}^{R_2} \left(R + \frac{1}{k} R \right) dR = \frac{\lambda_1 \Delta t \tau}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \rightarrow \int_{R_1}^{R_2} R dR + \frac{1}{k} \int_{R_1}^{R_2} R dR = \frac{\lambda_1 \Delta t \tau}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

или

$$(R_2^2 - R_1^2) = \frac{2\lambda_1 \Delta t \tau}{\ln \frac{R_2}{R_1} r \rho_1} - \frac{1}{k}. \quad (2.1.19)$$

Принимая во внимание то, что толщина прослойки $\delta_k = R_2 - R_1$, разница радиус-векторов во второй степени будет равна:

$$R_2^2 - R_1^2 = (R_2 + R_1)(R_2 - R_1).$$

Скорость осаждения АСПВ уже известная величина и составляет $v = 1,265 \cdot 10^{-4}$ м/с, при этом относительная толщина слоя конической формы Δ_k будет определяться из отношения: $\Delta_k = \frac{\delta_k}{R_1}$.

Определим толщину δ_k вновь образованного слоя цилиндрической формы:

$$\delta_k = \psi_{\delta_k} \sqrt{\frac{2\lambda_1 \Delta t \tau}{r \rho_1} - \frac{1}{k}} = \psi_{\delta_k} \sqrt{\frac{2a_1 c_1 \Delta t \tau}{r} - \frac{1}{k}}, \quad (2.1.20)$$

где ψ_{δ_k} – геометрический показатель слоя цилиндрической формы материала, a_1 – температуропроводность вновь образованной среды, м²/с; c_1 – ее удельная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Геометрический показатель слоя ψ_{δ_k} рассчитывается из следующего уравнения:

$$\psi_{\delta_k} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{2}{\Delta_k}\right) \ln(1 + \Delta_k)}} - \frac{1}{\sqrt{k}}. \quad (2.1.21)$$

Далее, определяя продолжительность формирования вновь образованной среды по отношению к ее толщине, в зависимости от температурной разности и теплофизических характеристик АСПО имеем:

$$\tau_k = \frac{1}{2} \psi_{\tau_k} \frac{r \rho_1 \delta_k^2}{\lambda_1 \Delta t} = \frac{1}{2} \psi_{\tau_k} \frac{r \delta_k^2}{a_1 c_1 \Delta t}, \quad (2.1.22)$$

где $\psi_{\tau_k} = \left(1 + \frac{2}{\Delta_k}\right) \ln(1 + \Delta_k) + k$.

Усредненная плотность потока тепловой энергии в слое цилиндрической формы при среднем радиусе во время τ , $R_{cp} = \frac{(R_2 + R_1)}{2}$, есть:

$$q_k^{cp} = \psi_{q_k} \sqrt{\frac{r \rho_1 \lambda_1 \Delta t}{2\tau}} = \psi_{q_k} \sqrt{\frac{a_1 c_1 \Delta t \rho_1^2 r}{2\tau}}, \quad (2.1.23)$$

где ψ_{q_k} – геометрический показатель, обусловленный формой слоя АСПО в зависимости от плотности потока тепловой энергии, т.е. аналогично соотношению 2.1.17:

$$\psi_{q_k} = \frac{2}{\left(1 + \frac{2}{\Delta k}\right) \ln(1 + \Delta k) + k} = \frac{2}{\psi_{\tau_k}^2} = 2\psi_{\delta_k}^2. \quad (2.1.24)$$

Результаты расчетов конечных и начальных радиус векторов (R, r) и толщины слоя δ_k показаны в таблице 2.1.3. Из этой таблицы следует, что за период 5 минут откладывается $\delta_k=38$ мм толщины слоя АСПО.

Таблица 2.1.3 –Зависимость геометрических параметров цилиндрических слоев АСПО от относительной толщины конического слоя АСПО

| № пробы | τ, c | $R_1 \cdot 10^{-3}, m$ | $R_2 \cdot 10^{-3}, m$ | $\delta_{\text{ц}} \cdot 10^{-3}, m$ | $(R_2^2 - R_1^2) \cdot 10^{-3}, m$ |
|---------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 180 | 0 | 23 | 23 | 529 |
| 2 | 300 | 23 | 38 | 15 | 915 |
| 3 | 600 | 38 | 76 | 38 | 4322 |
| 4 | 900 | 76 | 114 | 38 | 7220 |
| 5 | 1200 | 114 | 152 | 38 | 10110 |
| 6 | 1500 | 152 | 190 | 38 | 13000 |
| № пробы | $R_{\text{cp}} \cdot 10^{-3}, m$ | $\Delta k \cdot 10^{-3}, m$ | ψ_{δ_k} | ψ_{τ_k} | ψ_{q_k} |
| 1 | - | - | - | - | - |
| 2 | 30,5 | 0,652 | 1,240 | 10,042 | 0,199 |
| 3 | 57 | 1 | 1,203 | 10,079 | 0,198 |
| 4 | 95 | 0,5 | 1,260 | 10,027 | 0,199 |
| 5 | 133 | 0,33 | 2,014 | 10,014 | 0,2 |
| 6 | 171 | 0,25 | 2,008 | 10,008 | 0,2 |

Подсчет значений относительных толщин цилиндрических слоев (Δk) производился, начиная со второй пробы, т.к. в первой пробе АСПО, до момента её изъятия и проведения замеров, находился в растворенном состоянии, следовательно, радиус вектор толщины цилиндрического слоя $R_1 = 0$.

Таким образом, в результате аналитического исследования процессов образования АСПО была определена эквивалентная толщина слоя осажденного слоя АСПО, которая составила $\delta_{\text{эКВ}} = 0.043$ м. Относительная погрешность между первым приближением и полученными в ходе расчета данными составила 13,15%.

Полученные данные подтверждают, что кристаллизация проходит в объеме фигуры, представляющей собой разность объема цилиндра и объема параболоида вращения, при этом сечение данной фигуры образует криволинейная трапеция, площадь которой составила $S = 0,00318$ м² для данного эксперимента по гравитационному осаждению АСПВ. В итоге был проведен расчет тепловой модели за-

твердевания и плавления АСПО на цилиндрической стенке, а также предложена и рассчитана тепловая модель затвердевания и плавления АСПО на конической стенке, а также были определены значения геометрических коэффициентов при относительной толщине слоя АСПВ на цилиндрической и конической стенке.

2.2 Анализ механизма проведения процесса образования затвердевания и плавления асфальто-смоло-парафиновых отложений

Для нахождения рациональных размеров и технологических показателей промышленного депарафинизатора нефтяного сырья (ПДН) выявлены механизм и закономерности накопления АСПО путем нахождения T и тепловой энергии кристаллизации и плавления АСПО, а также скорости их накапливания. Опытное нахождение данной T осуществлялось калориметрически, причем опытная серия осуществлялась в заданной последовательности. Навеска плавилась в стеклянном резервуаре при росте ее T на закрытой электроплитке или водной бане, избегая локального перегревания. Шарик термического датчика вводился в расплавленный ПП в закупоренной пробирке, T которой на водной бане поднималась до расплавления я капли ПП, далее T пробирки снижали посредством контакта с воздушной средой, непрерывно кантуя ее из вертикального состояния в наклонное. T , при которой капля ПП затвердевает принимали за T плавления, причем итоговая T находилась, как среднеарифметическая величина при неоднократном дублировании опыта при условии, что дисперсия результатов была не более 0,2 °С. Эмпирические данные проиллюстрированы на рисунке 2.2.1.



Рисунок 2.2.1 – Исследования по определению температуры плавления

Таким образом, температура плавления АСПО была экспериментально определена и составила 54°C (приложение Д). Далее осуществлялось опытное нахождение T кристаллизации и тепловой энергии плавления АСПО. Опытный стенд для решения этой задачи состоит из термостатирующих и измерительных составляющих, как показано на рисунке 2.2.2. Емкость с навеской анализируемого объекта размещали в термостатном блоке при T , равной примерно 100°C и осуществлялся рост T до полного расплава ПП в АСПО на водяной бане. Далее расплав образца

заливался в термостойкую емкость на $3/4$ ее высоты, помещенную в термостат.

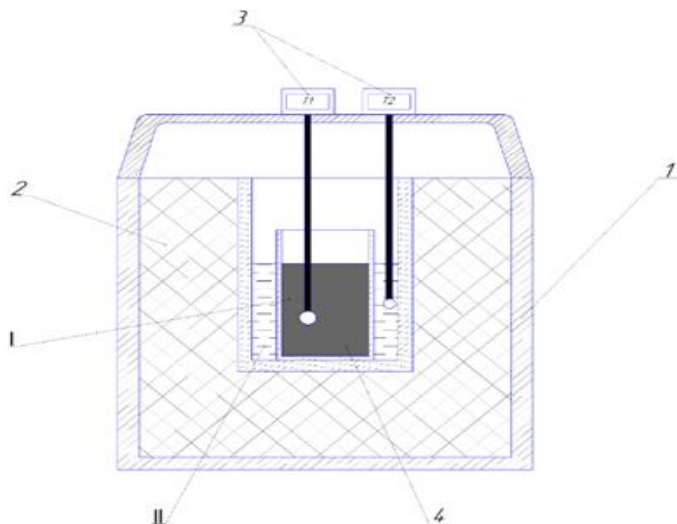


Рисунок 2.2.2 – Схематичное изображение calorиметрического блока: I – ПП АСПО; II – водная среда; 1 – емкость; 2 – пенопластовая изоляция; 3 – термические датчики;
4 – емкость с навеской АСПО

По достижении стабильного температурного режима, в аппарате осуществляется естественное снижение T системы в целом и проводился замер T . Изначально T падает интенсивно и плавно, впоследствии при процедуре кристаллизации, интенсивность падения T падает и опять стабилизируется.

Эмпирически выявленная интенсивность изменения T при кристаллизации

онном формировании структуры ПП показана на рисунке 2.2. (приложение Е).

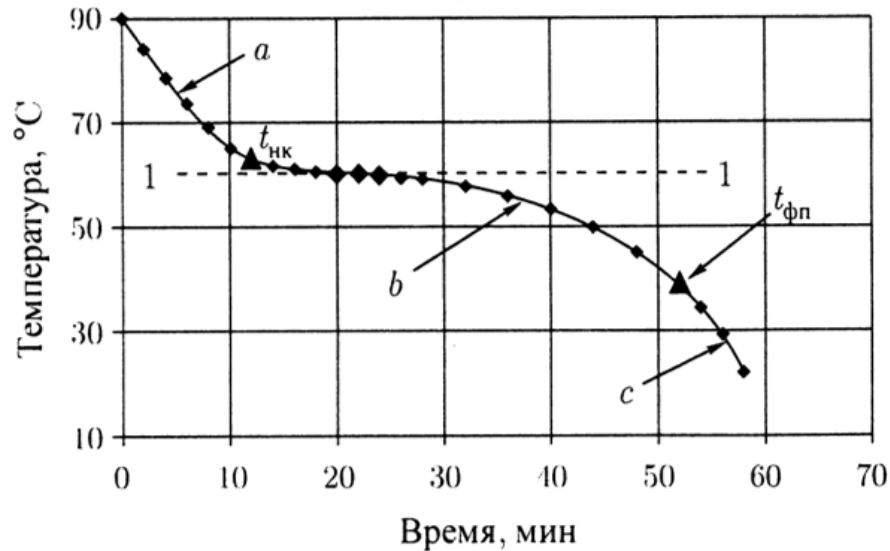


Рисунок 2.2.3 – Изменение температуры в процессе охлаждения расплавленного чистого парафина: *a* – расплавленный парафин; *b* – гексагональная структура; *c* – орторомбическая структура; $t_{нк}$ – температура начала кристаллизации парафина; $t_{фп}$ – температура фазового перехода; 1-1 – температура плавления парафина

На приведенной, на рисунке 2.2.3 температурной кривой выделены три зоны:

- 1-ая зона соответствует расплавленному ПП (*a*) в пределах варьирования T от 90 °C до T кристаллизации ПП ($t_{нк}$);
- 2-ая зона соответствует кристаллизации ПП с выделением добавочной тепловой энергии при росте T раствора, причем зона неизменной T обусловлена процедурой кристаллизации при T плавления ПП;
- 3-я зона обусловлена фазовым превращением (d+c).

При фазовом преобразовании уменьшение T тормозится. Обозначенный на графике пунктиром участок 1-1, параллельный оси абсцисс, определяет T плавления ПП и соответствует 60°C.

Нахождение удельной тепловой энергии плавления ПП в АСПО осуществлялось, опираясь на уравнение теплового баланса:

$$Q_{п} = Q_{в} + Q_{из},$$

где $Q_{п}$ –тепловая энергия, отданное АСПО при падении T ; $Q_{в}$ –тепловая энергия, отданная водной среде при падении T АСПО; $Q_{из}$ –тепловая энергия, прошедшая сквозь изоляцию, Дж.

$$Q_{\Pi} = c_{\Pi}(t_{\Pi H} - t_{\Pi K})m_{\Pi} + r_{\Pi}m_{\Pi}, \quad (2.2.1)$$

$$Q_{\text{В}} = c_{\text{В}}\rho_{\text{В}}V_{\text{В}}(t_{\text{ВК}} - t_{\text{ВН}}), \quad (2.2.2)$$

$$Q_{\text{ИЗ}} = KF(t_{\text{СР}} - t_{\text{ВН}})\tau, \quad (2.2.3)$$

где c_{Π} – удельная теплоемкость ПП, Дж/(кг·К); $t_{\Pi H}$ – исходная T ПП, °С; $t_{\Pi K}$ – итоговая T ПП, °С; m_{Π} – масса АСПО, кг; r_{Π} – удельная теплота плавления АСПО, Дж/кг; $c_{\text{В}}$ – теплоемкость водной среды, Дж/(кг·К); $\rho_{\text{В}}$ – ее плотность, кг/м³; $V_{\text{В}}$ – ее объем, м³; $t_{\text{ВН}}$ – ее исходная T , °С; $t_{\text{ВК}}$ – ее итоговая T , °С; K – коэффициент теплопередачи с учетом изоляционного пенополистирола, Вт/(м²·К); F – площадь поверхность обмена тепловой энергии, м²; $t_{\text{СР}}$ – средняя T водной среды, °С; τ – длительность, мин.

Таким образом, имеем соотношение для нахождения удельной тепловой энергии плавления r_{Π} , Дж/кг:

$$r_{\Pi} = \frac{c_{\text{В}}\rho_{\text{В}}V_{\text{В}}(t_{\text{ВК}} - t_{\text{ВН}}) + KF(t_{\text{СР}} - t_{\text{ВН}})\tau - c_{\Pi}(t_{\Pi H} - t_{\Pi K})m_{\Pi}}{m_{\Pi}}. \quad (2.2.4)$$

В таблице 2.2.1 представлены параметры для вычисления r_{Π} , АСПО.

Таблица 2.2.1 – Параметры для вычисления r_{Π} , АСПО.

| $c_{\text{В}}$, Дж/(кг·К) | $\rho_{\text{В}}$, кг/м ³ | $V_{\text{В}}$, м ³ | c_{Π} , Дж/(кг·К) | m_{Π} , кг | τ , с | F , м ² |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------|----------------------|----------------------|
| 4200 | 1000 | 0,0006 | 2890 | 0,1863 | 1620 | 0,163 |
| D , м | h , м | K , Вт/(м ² ·К) | λ , Вт/(м·К) | δ , м | $t_{\text{СР}}$, °С | r_{Π} , кДж/кг |
| 0,26 | 0,2 | 0,63 | 0,047 | 0,075 | 13,34 | 170 |

Выявление термических потерь при падении T водной среды в термостатной емкости осуществлялось, как:

$$Q_{\text{В-ТС}} = Q_{\text{ТС-ОС}}$$

где $Q_{\text{В-ТС}}$ – тепловая энергия, отданное водной средой при падении T АСПО сквозь изоляционный материал, Дж; $Q_{\text{ТС-ОС}}$ – тепловая энергия, отданная во окружающую среду, Дж.

Итак:

$$Q_{\text{В-ТС}} = c_{\text{В}}\rho_{\text{В}}V_{\text{В}} * dt_{\text{В}}, \quad (2.2.5)$$

$$Q_{\text{ТС-ОС}} = KV_{\text{ТС}}(t_{\text{ВК}} - t_{\text{ВН}})d\tau. \quad (2.2.6)$$

Включив в соотношения (2.2.5) и (2.2.6), математически трансформировав и проинтегрировав обе части преобразованного соотношения, имеем:

$$K = \frac{\ln \left| \frac{t_{\text{OC}} - t_{\text{H}}}{t_{\text{K}} - t_{\text{OC}}} \right| * c_{\text{B}} \rho_{\text{B}} V_{\text{B}}}{F_{\text{ТС}} \tau}, \quad (2.2.7)$$

где $F_{\text{ТС}} = \pi D h + \frac{\pi D^2}{4}$ – объем термостата, м².

В итоге осуществления опытной серии найдены T кристаллизации и плавления АСПО $t_{\text{пл}} = 54^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{кр}} = 56^{\circ}\text{C}$ и $r_{\text{II}} = 170$ кДж/кг.

Для определения интенсивности накопления АСПО сконструирован экспериментальный стенд, показанный на рисунке 2.2.4. Для выявления термических потерь при падении T водной среды исследована операция снижения ее T в следующей последовательности.

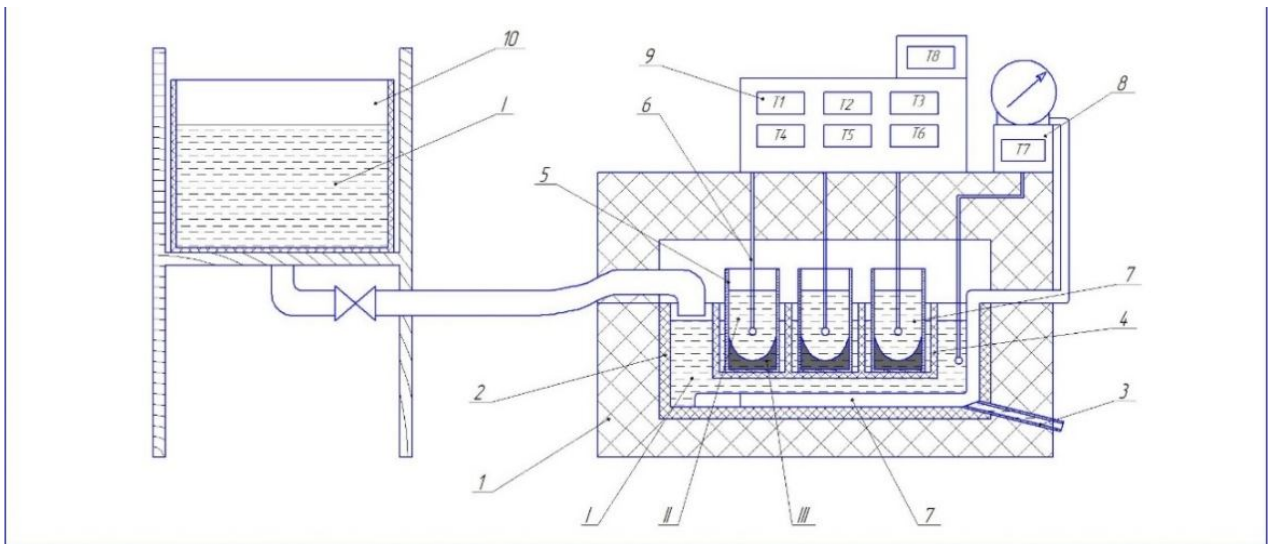


Рисунок 2.2.4 – Схематическое изображение опытного стенда для определения скорости выпадения АСПО: I – водная среда для охлаждения, II – нефтепродукт парафинистый, III – АСПО 1 – термостатный корпус; 2 – емкость пластмассовая; 3 – сливной патрубок для водной среды; 4 – коробка секционная; 5 – мерная емкость из стекла; 6 – термодатчик; 7 – гибкий теплоэлектронагреватель (ТЭН); 8 – теплое реле; 9 – термометры цифрового исполнения; 10 – емкость с холодной водной средой

Посредством водяной бани T 1,5 литров водной среды доводилась до T кипения 100°C . В емкость из стекла с объемом 250 мл помещали 100 мл водной среды, которую взвешивали и размещали в опытном стенде. В навеске имелся термический датчик с помощью которого проводился замер T через 5 минут на про-

тяжении 15 минут (приложение Ж). Результаты наблюдений представлены в таблице 2.2.2.

Таблица 2.2.2 – Результаты оценки тепловых потерь в термостатической установке

| № | $V_B, \text{м}^3$ | $\tau, \text{с}$ | $t_B, \text{°C}$ | $t_{oc}, \text{°C}$ | $t_{cp}, \text{°C}$ | $\vartheta, \text{°C}$ | $\vartheta_0, \text{°C}$ | $\ln\theta$ | $K, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ |
|---|-------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|-------------|--|
| 1 | 100 | 300 | 75,3 | 22 | 64,2 | 41,5 | 53,3 | 1,28 | 1,634 |
| 2 | 100 | 600 | 63,5 | | | 31,7 | 41,5 | 1,31 | 1,672 |
| 3 | 100 | 900 | 53,7 | | | 24,6 | 31,7 | 1,29 | 1.646 |

Далее были определены:

- значение полного объёма установки: $V = 0,0936 \text{ м}^3$;
- значение площади поверхности установки: $F = 1,26 \text{ м}^2$;
- значение площади внутренней поверхности: $f = 0,163 \text{ м}^2$;
- средняя температура составит: $t_{cp} = 64,2 \text{ °C}$.

Перепад T между водной и внешней средами, как средний термический напор между поверхностью водной среды и границей фазового преобразования, находился, как $\vartheta = t_i - t_{oc}$.

Для последующего вычисления теплотерь включим избыточную безразмерную T , которая составит:

$$\theta = \frac{t_0 - t_{oc}}{t_B - t_{oc}} = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_i} \quad (2.2.8)$$

или ее логарифм

$$\ln\theta = \ln \frac{t_0 - t_{oc}}{t_B - t_{oc}} = \ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta_i}, \quad (2.2.9)$$

где ϑ_0, ϑ_i – разность температур воды и окружающей среды; θ – величина безразмерной избыточной температуры; $\ln\theta$ – постоянная скорость изменения, характеризующаяся перепадом T между водной и внешней средами, с^{-1} .

Тогда, скорость поглощения или выделения тепловой энергии находим, как:

$$Q_B + Q_{B-TC} = Q_{TC-OC},$$

где $Q_{B-TC} = Kf(t_{cp} - t_{oc})d\tau$ – тепловая энергия, отданная водной средой при падении T изоляционного материала термостатной установки, $Q_{TC-OC} = KF(t_{cp} -$

$t_{oc})d\tau$ – тепловая энергия, отданная посредством теплопередачи сквозь изоляционный материал во внешнюю среду, Дж.; $Q_B = c_B \rho_B V_B dt_B$ – количество теплоты, переданное водой при её остывании, Дж.

В итоге получим:

$$c_B \rho_B V_B dt_B + K f t_B d\tau = K F t_B d\tau. \quad (2.2.10)$$

Преобразуем и проинтегрируем обе части уравнения (2.2.10):

$$\int_{t_{oc}}^{t_B} \frac{c_B \rho_B V_B dt_B}{K(F-f)t_B} = \int_0^\tau d\tau; \quad \frac{c_B \rho_B V_B}{K(F-f)} \ln \left| \frac{t_0 - t_{oc}}{t_B - t_{oc}} \right| = \tau; \quad \frac{c_B \rho_B V_B}{K(F-f)} \ln \theta = \tau.$$

Отсюда:

$$K = \frac{\ln \theta * c_B \rho_B V_B}{(F-f)\tau} = 1,634 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Примем среднее значение K для данной установки: $K = 1,65 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Падение T АСПО осуществляется при взаимодействии с водной фазой, перетекающей из питающего сосуда в пластиковый резервуар, где расположен перфорированная емкость с исследуемыми навесками (рис. 2.2.5).



Рисунок 2.2.5 – Короб с перфорациями и опытными образцами АСПО

Опытная установка (рис. 2.2.4), размещенная в вытяжном шкафу, где осуществляется отбор, повышение T и изучение проб ПП, скомпонована из термостабилизирующей емкости с прессованной пенополистирольной изоляцией, где установлен пластиковый сосуд для водной среды, T которой поднимается посредством

гибкого теплового электронагревательного устройства до заданного значения, определяемого расплавом АСПО (54°C) и поддерживается тепловым реле. Далее из питающего сосуда подается водная среда для падения T в интервале T от 10°C до 20°C .

В процессе подъема T водной среды определенная ее доза переливается сквозь патрубок и направляется очередная доза водной среды с пониженной T в пластиковый сосуд, где размещена секционный короб с перфорациями, причем в каждом отсеке находится один образец ПП.



Рисунок 2.2.6 – Устройство для определения скорости осаждения АСПО в открытом виде

ПО в открытом виде

трубы ПВХ протяженностью 550 мм и диаметром 50 мм с пробкой на днище, фиксированная на штативе.

В трубопровод вводят нефтяную навеску объемом 600 мл, активизируют ареометр, и осуществляют несколько дублей нахождения ρ навески при $t = 60^{\circ}\text{C}$.

Для последующего вычисления принимаем среднюю ρ нефтяного сырья, равную $\rho_{\text{н}} = 709 \text{ кг/м}^3$.

С целью нахождения ρ АСПВ, в мерный резервуар, с повышенной на вода-

Впоследствии термостатная крышка герметично закрывается, в мерных резервуарах из стекла устанавливают тепловые датчики, T каждой навески определяют по термометрам, которые фиксируют и T водной среды в пластмассовой емкости и внешней среды [58, 60]. В открытом виде устройство показано на рисунке 2.2.6.

Далее необходимо проведение опытной серии для определения плотности ρ нефтяного сырья, АСПВ и нефтяного сырья+АСПВ (приложение И).

Для решения этих задач сконструирован опытный стенд [63], представленный на рисунке 2.2.7. Опытный стенд состоит из

ной бане T , после истечения 2 минут регулярно вводилось по 100 г АСПВ. В итоге общая масса АСПВ равнялась примерно 460 г.

Впоследствии нагретая навеска вводилась в опытный стенд и в нее вводится ареометр с T 50 °С для снижения возможности поверхностного кристаллообразования на образце АСПВ и уменьшении погрешности при измерениях. ρ АСПВ считаем равной $\rho_{\text{АСПО}} = 770 \text{ кг/м}^3$.



Рисунок 2.2.7 – Опытный стенд по определению плотности нефти и АСПВ

Для определения плотности пробы нефть+АСПВ в нефтяную навеску вводят 115 г АСПВ. При росте ее T до 60°С и перемешивании формировалась композиция нефтяного ПП, после чего была определена её ρ , которая составила $\rho_{\text{Н+АСПО}} = 715 \text{ кг/м}^3$.

Предварительное изучение дало возможность на стенде, показанном на рисунке 2.2.4 реализовать ряд экспериментов для выявления кинетические закономерности формирования АСПО в цилиндрической форме. Для отдельной эмпирической серии замерялись масса резервуара и отложений при старте и в итоге опыта.

Последовательность проведения описана ниже.

Последовательность проведения описана ниже.

На 1-ой стадии раствор в каждый из 6-и емкостей (рис. 2.2.5) была введена навеска с объемом 200 мл парафинистого нефтяного сырья. При осуществлении опыта в пластиковую емкость с навеской, подается водная среда, активизируются ТЭН и посредством термостатного реле контролируется и стабилизируется T навески примерно 60 °С. Далее навески размещались в термостатирующей емкости при отсчете времени опыта.

Впоследствии водная среда с повышенной T отводится сквозь патрубок, из питающего сосуда поступает охлажденная водная фаза для стремления к реальной обстановке формирования АСПО, при 3-х значениях T : 10°С, 15°С и 20°С. В ва-

рианте повышения T водной фазы ее заданной количество удаляется через патрубок и подается следующая доза воды с пониженной T в пластиковый сосуд.

Навеска отводится по стечению 3 минут после начала 1-го опыта. Впоследствии на 5-ой минуте забирается вторая емкость для измерения далее периодически по истечении 5 минут забираются нефтяные навески, которые взвешиваются совместно с осадком.

Проведенные таким образом опытные серии обусловили формирование усредненной модели кристаллизации и плавления АСПО. В итоге получен ряд результатов (приложение К), нужных для последующих вычислительных процедур выявления кинетических закономерностей выпадения АСПВ (табл. 2.2.3...5).

Таблица 2.2.3 – Массы нефти, жидкого парафина и загустевшей нефти с парафином

| τ , мин | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $M_{н}$, кг | 0,1426 | 0,1437 | 0,1377 | 0,1387 | 0,1397 | 0,1387 |
| $M_{жп}$, кг | 0,0191 | 0,0191 | 0,0191 | 0,0191 | 0,0191 | 0,0191 |
| $M_{нжп}$, кг | 0,1617 | 0,1628 | 0,1568 | 0,1578 | 0,1588 | 0,1578 |

Таблица 2.2.4 – Относительные массы загустевшей нефти с ПП и нефтяных осадочных материалов

| τ , мин | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $M_{АСПОн}$, кг | 0,0354 | 0,0453 | 0,0678 | 0,0816 | 0,0951 | 0,1030 |
| $M_{НО}$, кг | 0,0163 | 0,0262 | 0,0487 | 0,0625 | 0,0760 | 0,0839 |

Таблица 2.2.5 – Доля выделенного АСПО и нефтяных осадков

| τ , мин | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|----------------|----|------|------|------|------|------|
| $S_{АСПО}$, % | 54 | 42,2 | 28,2 | 23,4 | 20,1 | 18,5 |
| $S_{НО}$, % | 46 | 57,8 | 71,8 | 76,6 | 79,9 | 81,5 |

Согласно полученным данным, было определено время и скорость осаждения кристаллизующихся частичек ПП, которая обусловлена их размерами, характеристиками нефтяной среды и описывается, как:

$$v = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)g}{18\mu_2}, \quad (2.2.11)$$

где h – высота резервуара с нефтяной навеской, м; d – диаметр частицы м; ρ_1, ρ_2 –

для дисперсной и дисперсионной составляющих изучаемой субстанции, кг/м^3 ; μ_2 – коэффициент динамической вязкости жидкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Динамика процедуры формирования АСПО приведена на рисунке 2.2.8, откуда вытекает, что формируемый осадок в сосуде длиной 80 мм без связи с T охлаждающей фазы через 25 минут, образуется в полной мере. Итак, определена длительность и скорость протекания осаждения кристаллизующихся ПП.

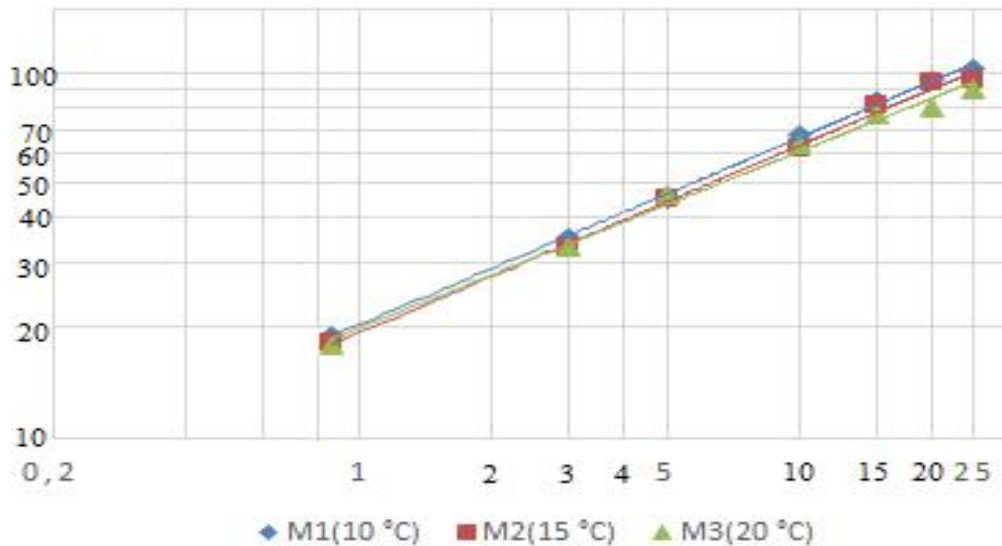


Рисунок 2.2.8 – Динамика процесса осаждения АСПВ

Средняя скорость осаждения АСПВ составила $v = 1,6 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Варьирование массы, формирующихся на стенке цилиндрической формы и днище емкости АСПВ описано опытным соотношением: $M = A\tau^n$, где M – масса АСПВ; A – параметр выпадения АСПВ, зависящий от продолжительности данной процедуры; τ – ее продолжительность; n – тангенс угла наклона трендовой прямой в логарифмической интерпретации.

Таким образом, опираясь на опытное изучение найдена средняя интенсивность выпадения АСПВ и выявлена опытная закономерность варьирования массы АСПВ, сформированной на стенке цилиндрической формы и дне емкости под влиянием гравитации на кристаллические АСПВ в парафинистом нефтяном сырье. Скомпонован опытный стенд для выявления скорости выпадения АСПО, а также осуществлено его термическое тестирование, найдены потери K , равные $1,65 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

2.3 Разработка конструкции и оценка основных параметров производственных депарафинизаторов с получением технического парафина

Процессом депарафинизации считают процедуру кристаллизации из нефтяных фракций твердых углеводородных композиций при падении T . Данными углеводородами считают высокомолекулярные парафиновые, а также нафтеновые, нафтено- и просто композиции с протяженными алкильными цепями с нормальной и слаборазветвленной структурой. В ФГБОУ ВО «АГТУ» предложена последовательность конструкторских решений промышленных ПДН. С целью осуществления изучения данной проблемы сконструирован опытный стенд для дальнейшего решения задач по разработке периодического действия 1-о и 2-х ступенчатых ПДН, опираясь на конструктивное оформление термогидроциклонного аппарата (ТЦГ) (рис. 2.3.1), а также ПДН непрерывного действия.

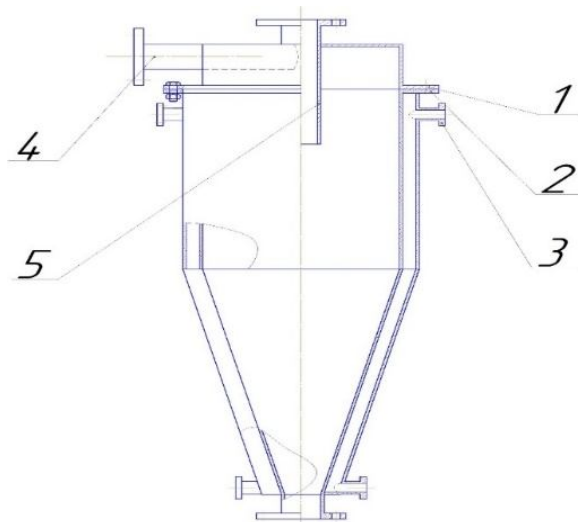


Рисунок 2.3.1 – Термическая гидроциклонная установка

- 1 – крышка; 2 – корпусная часть; 3 – оmyаемая рубашечная полость;
 4 – подводящий патрубок, расположенный по касательной к корпусу;
 5 – отводящий осевой патрубок

ПДН гидроциклонного принципа действия служит аппарат с оmyаемым рубашечным пространством для отведения от нефтяных материалов ПП на за-

ключительной стадии подготовки нефтяного материала.

Нефтяной материал поступает в ТЦГ тангенциально к внутренней стенке его корпуса через патрубок и транспортируется при спиральном вращении по ее поверхности.

В нижнем конусе ТЦГ материал ускоряется и имеет большую интенсивность движения, при этом наблюдаются большие центробежные силы, обуславливающие выпадение ПП на внутренних стенках ТЦГ при падении их T при контакте с рубашкой.

ПП с высокой ρ транспортируются в падающем потоке отводятся в низлежащее отверстие. Нефтяной материал увлекается потоком при осевом падении давления. Впоследствии под воздействием противодействия в отводящем штуцере, материал транспортируется кверху по трубе и далее выводится сквозь верхнюю насадку, откуда подается или в следующую установку, или в трубопровод через измерительную станцию. Закрученный вихревой поток и обратно ориентированный восходящий осевой поток продвигаются в конусную часть установки, что обуславливает рост продолжительности компонентного контакта. Для ПП предусмотрен дренажный резервуар.

Кроме того предпринято конструирование ПДН, опираясь на конструкцию центрифуги с омываемым рубашечным пространством (рис. 2.3.2).

Центрифуга представляет собой внешний неподвижный корпус и внутренний, вращающийся резервуар с рубашкой, фиксированный на валу, для отведения от нефтяного материала ПП на заключительной стадии подготовки материала, который подается во внутреннюю полость аппарата по специальной трубе. Сырьевой поток направляется в агрегат сквозь подводный патрубок, резервуар осуществляет вращательное движение, впоследствии поток жидкой среды в ТЦГ перемещается по спиральной траектории вдоль его внутренних стенок.

В ТЦГ поток ускоряется и имеет высокую интенсивность движения при влиянии центробежных сил и выпадении ПП на его внутренней поверхности при охлаждении его рубашечной полости. Основными проблемами данной установки оказались затрудненный подвод теплоносителя и охлаждающего агента для осу-

ществления нагрева и соответственно охлаждения аппаратов, а также большие габариты аппарата, повышенный шум в процессе работы.

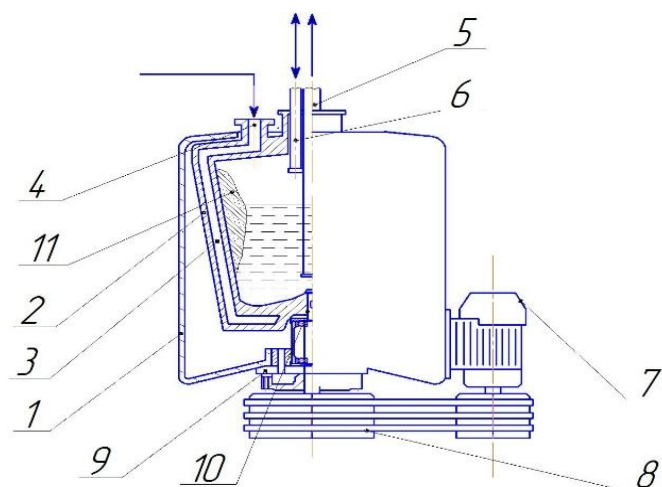


Рисунок 2.3.2 – Центрифуга с омываемой рубашечной полостью
 1 – внешний корпус; 2 – резервуар; 3 – рубашечная полость;
 4 – подвод теплоносителя; 5 – нефтепровод; 6 – труба для флюида; 7 – электромотор; 8 – клиноременная передача; 9 – тормоз; 10 – вал; 11 – АСПО

В связи с этим возникла необходимость комбинации конструкций ТЦГ и центрифуги, оценив их позитивные и негативные стороны, и сконструировав ПДН, опираясь на конструкцию аппарата, описанного в 1-ой главе работы и показанного на рисунке 1.2.4, учитывая, что данное техническое исполнение дает возможность исключить дорогие ингибиторные субстанции для АСПО, снизить время введения в действие скребка, нужного исключительно для диагностирования трубопровода, и выработать товарный ПП.

Для оценки функционирования ТЦГ резонно составить термический и материальный (приложение Л) и осуществить опытное гидродинамическое тестирование на холодной водной среде и нефтяном материале с АСПО на опытном стенде (приложение М) эмпирически повторяющем термический гидроциклон (ТЦГ) (рис. 2.3.3).

Обечайка ТЦГ имеет конусную форму с высотой и диаметром 20 мм из жести толщиной 1 мм, которая обеспечена рубашкой и штуцерами для обведения сред. Крышка ТЦГ исполнена из органического стекла толщиной 3 мм и, к тому же имеется сифон и питающая емкость для водяной бани.



Рисунок 2.3.3 – Термическая гидроциклонная установка с оmyваемой рубашечной полостью и отдельно выведенным питающим резервуаром

В результате гидродинамического тестирования найден расход жидкой среды $Q = 0,051$ л/с, коэффициент местного сопротивления соплового элемента для тангенциального подвода $\zeta_{\text{суж}} = 0,3$.

Эмпирическое исследование депарафинизации нефтяного сырья осуществляли посредством оригинального экспериментального ТЦГ нефтепродуктов. Его основой служила термическая гидроциклонная установка с оmyваемой рубашечной полостью (рис. 2.3.3), позволяющая максимально выделять АСПО из нефтяного сырья. Схематично опытный стенд для депарафинизации нефтепродуктов представлен на рисунке 2.3.4.

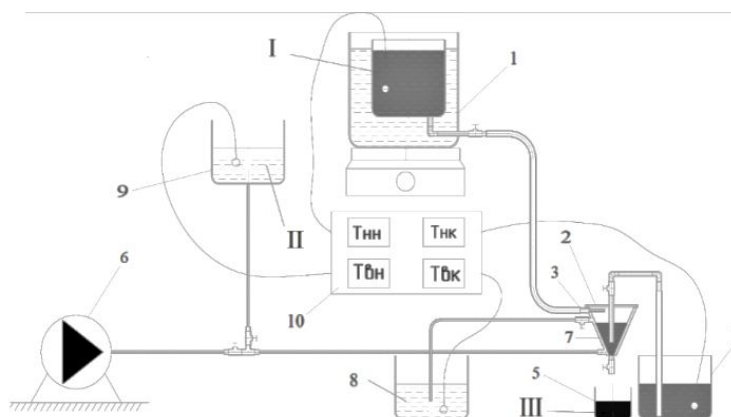


Рисунок 2.3.4 – Схематическое изображение опытного стенда для депарафинизации нефтепродуктов I – парафинистый нефтепродукт; II – водная среда; III – АСПО 1 – баня водная; 2 – термическая гидроциклонная установка; 3 – тангенциально к корпусу расположенный штуцер; 4 – резервуар для очищенного нефтяного сырья; 5 – резервуар для АСПО; 6 – поступление охлажденной водной фазы; 7 – рубашечное пространство; 8 – сосуд для отработанной водной фазы; 9 – поступление нагретой водной среды; 10 – блок термометров

В нижнем конусе ТЦГ материал ускоряется и имеет большую интенсивность движения, при этом наблюдаются большие центробежные силы, обуславливающие выпадение ПП на внутренних стенках ТЦГ при падении их T при контакте с рубашкой.

ПП с высокой ρ транспортируются в падающем потоке отводятся в низлежащее отверстие. Нефтяной материал увлекается потоком при осевом падении давления. Впоследствии под воздействием противодействия в отводящем штуцере, материал транспортируется кверху по трубе и далее выводится сквозь верхнюю насадку, откуда подается или в следующую установку, или в трубопровод через измерительную станцию. Закрученный вихревой поток и обратно ориентированный восходящий осевой поток продвигаются в конусную часть установки, что обуславливает рост продолжительности компонентного контакта. Для ПП предусмотрен дренажный сосуд.

Использованная водная фаза поступает в сборный отсек. Изначальная и конечная T водной среды и нефтяного материала фиксировались блоком термометров (рис. 2.3.4). Результаты исследования представлены в таблице 2.3.1 – 2.3.2 и в приложении Н.

Таблица 2.3.1 – Результаты опытного исследования депарафинизации нефтепродукта

| № | $h_{Н2}$, мм | $V_{Н2}$, л | $h_{В2}$, мм | $V_{В2}$, л | $t_{НН2}$, °С | $t_{НК2}$, °С | $t_{ВН2}$, °С |
|---|---------------|--------------|---------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 30 | 0,66 | 28 | 0,93 | 59,7 | 46,5 | 19,2 |
| 2 | 60 | 1,33 | 39 | 1,3 | 59,6 | 49,6 | 19,2 |
| 3 | 90 | 2 | 56 | 1,87 | 58,6 | 50,5 | 19,3 |
| 4 | 120 | 2,66 | 72 | 2,4 | 54,4 | 49,6 | 19,3 |
| 5 | 150 | 3,33 | 110 | 3,7 | 49,2 | 45,7 | 19,3 |
| 6 | 154 | 3,42 | 120 | 4 | 48,2 | 44,4 | 19,3 |

Таблица 2.3.2 – Результаты опытного исследования депарафинизации нефтепродукта (продолжение)

| № | $t_{ВК2}$, °С | $Q_{Н} \cdot 10^{-3}$, м ³ /с | $Q_{В} \cdot 10^{-3}$, м ³ /с | τ , с | Re | $\xi_{Н}$ |
|---|----------------|---|---|------------|-----|-----------|
| 1 | 22,0 | 0,031 | 0,044 | 21 | 329 | 13,9 |
| 2 | 21,6 | 0,032 | 0,031 | 42 | 340 | 13,0 |
| 3 | 21,7 | 0,032 | 0,030 | 63 | 340 | 13,0 |
| 4 | 21,7 | 0,030 | 0,030 | 89 | 318 | 14,8 |
| 5 | 21,3 | 0,029 | 0,032 | 114 | 308 | 15,9 |
| 6 | 21,2 | 0,026 | 0,031 | 131 | 276 | 19,8 |

В Результате гидродинамического исследования выявлен расход нефтяного материала $Q_H = 0,031$ л/с и охлаждающей водной фазы $Q_B = 0,044$ л/с.

Опираясь на материальный баланс, нашли расходы отводимых АСПО, очищенного нефтяного материала и охлаждаемой/нагревательной воды.

По результатам исследования доля АСПО выделенного в ТЦГ н равнялась $S_{\text{ОАСПО}}=3,86\%$. Итак, доля АСПО в очищенном нефтяном продукте равнялась примерно $S_{\text{АСПО}_{\text{ост}}}=6,2\%$, то есть снижении доли АСПО на 3,86% даст возможность перевозит нефтяное сырье на НПЗ, минимизируя выделения АСПО в трубопроводах.

Из решения уравнения теплового баланса определили расход тепловой энергии, отнесенный к массе очищенного нефтяного материала, теплотери во внешнюю среду с отводимой охлаждающей водной средой, КПД и расходы нефтяной и водной сред. Выяснено, что средние T водной среды вначале и в конце процесса равнялись $t_{\text{ср}} = t_{\text{окр}} = 20^\circ\text{C}$ и по этой причине теплотери можно не принимать во внимание.

Опытные данные показаны в таблице 2.3.3 и 2.3.4.

Таблица 2.3.3 –Результаты оценки теплового баланса депарафинизатора

| № | $\Delta t, \text{с}$ | $Q_H, \text{кДж/с}$ | $Q_{\text{АСПО}}, \text{кДж/с}$ | $Q_{\text{ВН}}, \text{кДж/с}$ | $Q_{\text{ВК}}, \text{кДж/с}$ | $Q_{\text{ОН}}, \text{кДж/с}$ |
|---|----------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 21 | 586,2 | 96,2 | 502,2 | 502,2 | 718,2 |
| 2 | 21 | 444,1 | 72,9 | 446,2 | 446,2 | 544,2 |
| 3 | 21 | 359,7 | 59,0 | 446,4 | 446,4 | 440,8 |
| 4 | 26 | 172,2 | 28,2 | 360,6 | 360,6 | 211,0 |
| 5 | 25 | 130,6 | 21,4 | 312,5 | 312,5 | 160,0 |
| 6 | 17 | 208,5 | 34,2 | 436,6 | 436,6 | 255,4 |

Таблица 2.3.4 –Результаты оценки теплового баланса депарафинизатора (продолжение)

| № | $Q_{\text{ОАСПО}}, \text{кДж/с}$ | $r_{\text{АСПО}}, \text{кДж/с}$ | $m_{\text{АСПО}}, \text{кг}$ | $m_F, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ | $K_{\text{п}} \cdot m_F, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ |
|---|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|---|
| 1 | 20,7 | 270 | 0,077 | 2,73 | 273 |
| 2 | 15,6 | | 0,058 | 2,05 | 205 |
| 3 | 12,7 | | 0,047 | 1,66 | 166 |
| 4 | 6,1 | | 0,023 | 0,81 | 81 |
| 5 | 4,6 | | 0,017 | 0,60 | 60 |
| 6 | 7,3 | | 0,027 | 0,96 | 96 |

В данном исследовании производительностью ПДН считали массу ПП, отнесенную к площади поверхности аппарата и длительности операции. Графическая зависимость производительности установки показана на рисунке 2.3.5.

Изучение графической зависимости приводит к выводу о том, что при падении T в аппарате накапливание АСПО на его внутренних поверхностях в начальный период наиболее интенсивно и впоследствии падает, что определяет переход к повышению T для расплава и облегчения отведения АСПО в дренажную емкость. Кроме того, большая продолжительность понижения T оказывает мало заметное влияние на осаждение АСПО, существенное влияние оказывает своевременное поступление охлаждающей жидкой среды, площадь контакта и поступление сырьевых материалов.

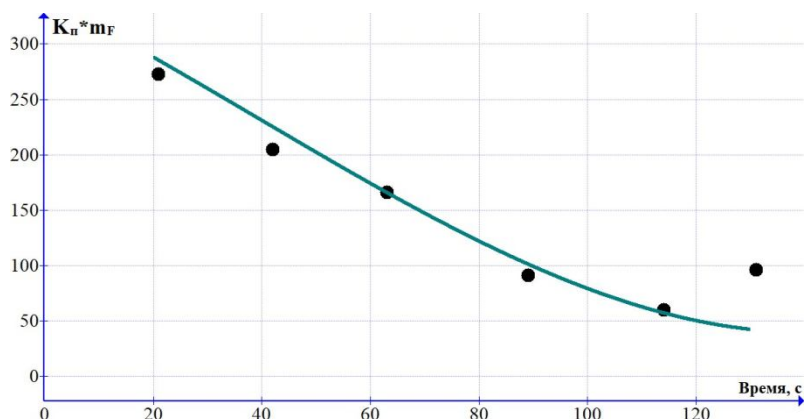


Рисунок 2.3.5 – Зависимость производительности аппарата от продолжительности операции

Результаты изучения и их анализ обуславливают перспективность использования рекомендуемого ПДН, непрерывно функционирующего и показанного на рисунке 2.3.6. Аппарат функционирует в следующей последовательности.

Нефтяной материал поступает в ТЦГ тангенциально к внутренней стенке его корпуса через патрубок и транспортируется при спиральном вращении по ее поверхности.

В нижнем конусе ТЦГ материал ускоряется и имеет большую интенсивность движения, при этом наблюдаются большие центробежные силы, обуславливающие выпадение ПП на внутренних стенках ТЦГ при падении их T при контакте с рубашкой.

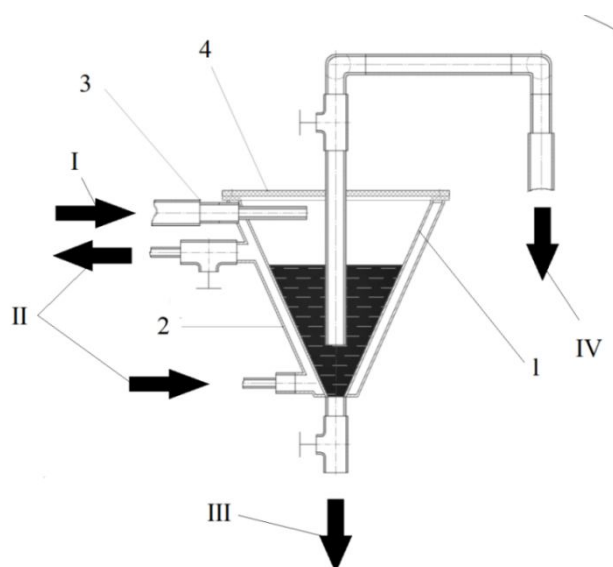


Рисунок 2.3.6 – Схема термического гидроциклона

I – подача нефти; II – подача охлаждающей/нагревающей воды в рубашку;
 III – вывод АСПО; IV – вывод очищенной нефти. 1 – корпус; 2 – оmyваемая рубашка; 3 – тангенсальный впуск; 4 – крышка корпуса.

ПП с высокой ρ транспортируются в падающем потоке отводятся в низлежащее отверстие. Нефтяной материала увлекается потоком при осевом падении давления. Впоследствии под воздействием противодействия в отводящем штуцере, материал транспортируется кверху по трубе и далее выводится сквозь верхнюю насадку, откуда подается или в следующую установку, или в трубопровод через измерительную станцию. Закрученный вихревой поток и обратно ориентированный восходящий осевой поток продвигаются в конусную часть установки, что обуславливает рост продолжительности компонентного контакта. Для ПП предусмотрен дренажный резервуар. В рубашечное пространство поступает определенное количество водной фазы с $t \approx 70^\circ\text{C}$. Опираясь на результаты опытной серии, принимаем технические параметры ПДН (табл. 2.3.5):

Таблица 2.3.5 – Технические параметры ПДН

| Проектируемая подача | Температура охлаждения | Температура нагрева | Содержание парафина в нефти | Проектируемое давление |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Q , т/час | $T_{\text{охл}}$, $^\circ\text{C}$ | $T_{\text{нагр}}$, $^\circ\text{C}$ | C , % | P , Мпа |
| 648 | 18 | 70 | 6 | 1,5 |
| Гидравлическая крупность частиц | Плотность нефти | Плотность парафина тверд. | Плотность парафина жидк. | Температура плавления парафина |
| U_0 , мм/с | $\rho_{\text{н}}$, кг/м ³ | $\rho_{\text{пт}}$, кг/м ³ | $\rho_{\text{пж}}$, кг/м ³ | $T_{\text{плав}}$, $^\circ\text{C}$ |
| 0,5 | 785 | 880 | 811 | 54 |

Выбор конструкционных материалов для технического исполнения ПДН должен осуществляться с учетом их жесткости, т.е. способностью сопротивляться внешнему влиянию при деформациях, не понижая их работоспособность. Эффективность рекомендуемых инженерных решений обусловлена тестированием технико-экономических показателей ПДН для нефтяного сырья (приложение П).

Глава 3 Изучение варьирования комплекса характеристик гексанового раствора парафина и параметров теплообмена на границе раздела фаз в технологических рамках процесса его конвективного концентрирования

Для пектиновых пленочных материалов, используемых в получение биоразлагаемой упаковки уменьшить воздействие внешней среды, в частности, сорбцию влаги, можно посредством их парафинирования, иными словами покрытие пленочного продукта тонким слоем расплавленного ПП пищевого назначения для защиты упакованных изделий от влияния влаги и солнечной радиации. При производстве влагоотталкивающих комплексов особый акцент ставится над качеством исходного ПП, причем одним из параметров безвредности служит исключение в нем канцерогенных ароматических углеводов [88].

3.1 Выбор растворителя для полученного парафинового продукта из асфальто-смоло-парафиновых отложений

Изучение состава АСПО с ряда месторождений высокопарафинистых нефтепродуктов приводит к заключению, что они являются на 85...90% углеводородными композициями с ППл и T плавления в лимитах варьирования 30...75°C, с 10% долей воды и 10% содержанием смолистых, асфальтовых и других компонентов. Высокомолекулярные твердые ПП нефтяной природы можно модифицировать в ПП пищевого назначения, а смолистые комплексы и асфальтены использовать для изготовления консервационных смазочных субстанций, органомине-

ральных гидроизоляционных продуктов и мастик [65, 88, 125].

Во всех перечисленных в первой главе способах парафинизации пищевых упаковочных материалов используется очищенный пищевой парафин, производство которого, как было уже отмечено, энергоемко, предусматривает многостадийность, контакт с дорогостоящими вспомогательными средами, что ограничивает реализацию данной технологии в производстве пектиносодержащих пленочных структур, обладающих водоотталкивающими свойствами. Ввиду этого целесообразен поиск путей повышения эффективности парафинизации посредством включения в технологический поток неочищенного парафина, особенно полученного из не утилизируемых и экологически опасных АСПО. Для этого желательно совместить операции очищения парафина и нанесения его на упаковочные материалы, с целью повышения степени их влагостойкости. Для снятия данной проблемы целесообразна разработка оригинальной технологии парафинизации и комплексного оборудования, обеспечивающего ее реализацию.

Опираясь на анализ достоинств и недостатков известных технологических и технических решений поставленных задач, рекомендуется следующая комплексная технологическая схема процедур получения неочищенного парафина из АСПО, его очистки и нанесения на пектиносодержащие биоразлагаемые упаковочные материалы, показанная на рисунке 3.1.1.

Примем во внимание, что для рационального применения показанной на рисунке 3.1.1 технологической схемы, в первую очередь, необходимо провести исследования, связанные с выбором растворителя для полученного парафинового продукта из АСПО.

Твердые углеводородные ПП стабильны при контакте с кислотной и щелочной средами, а при контакте с воздушной средой окисляются и имеют низкую поляризуемость, причем их растворимость обусловлена T и структурной организацией углеводородного радикала в растворителе [20].



Рисунок 3.1.1 – Технологическая схема получения гидрофобной пленочной структуры

Степень растворимости ПП в полярных растворителях, таких как кетоновые, спиртовые и жирнокислотные среды, повышается с увеличением количества углеродных атомов в молекуле растворителя. Также степень растворимости ПП в хлорпроизводных углеводородных средах обусловлена количеством атомов хлора при одном углеродном атоме и от протяженности углеводородной цепочки при одном количестве атомов хлора. Отметим, что кроме количества углеродных атомов в углеводородном радикале, на степень растворения влияет также и его структурная организация [20]. Растворение нафтеновых веществ в полярных растворителях наблюдается под влиянием дисперсионных усилий. Причем, чем протяженней боковая цепочка, тем ниже степень растворения нафтенов, а при увеличении количества колец степень растворения растет.

В публикации [20] делается вывод о том, что в кислородсодержащих растворителях степень растворения ПП мала, даже при стремлении T к T плавления

ПП. В уксуснокислой среде и этиловом спирте степень растворения ПП также мала. Ароматические углеводороды в ПП, растворяются в парафино-нафтеновых и полярных средах. Степень растворения в полярных средах падает при росте протяженности боковых цепей и усложнения структурной организации. Повышение уровня цикличности ароматики обуславливает рост степени растворения.

Степень растворения твердых ПП в неполярных средах заметно падает при повышении из T плавления, а для гомологов подобной структурной организации – с повышением их молекулярного веса массы и T кипения. До $C_{16}H_{34}$ с падением молекулярного веса нефтяного материала, как, присутствует повышение степени растворения, которая впоследствии по отношению к ПП снижается. Данный факт обусловлен увеличивающейся разницей в параметрах растворителя и материала, подверженного растворению [20].

АСПО представляют из себя дисперсный комплекс, состоящий преимущественно из ПП, смол и асфальтенов, растворяющихся в углеводородных средах. ПП легче растворяются в углеводородных комплексах, смолы – в нафтеновых, парафиновых и ароматических, асфальтены – лишь в ароматических. По этой причине, максимально эффективные среды для растворения должны отвечать составу АСПО и являться комплексами ароматических, алифатических, нафтеновых и углеводородных субстанций [37].

В данном исследовании подтверждено, что АСПО содержат ПП и формируются в насосно-компрессорных трубопроводах, а в газовом конденсате преобладает *n*-гексан, поэтому за объект изучения был взят ПП нефтяной природы, извлеченный из АСПО, образовавшегося при транспортировке Каспийской нефти (рис. 3.1.2), а в качестве его растворителя – вышеназванный углеводород.

Следует отметить, что данный растворитель упоминается и в исследовании [38], где авторы этой статьи рекомендуют при растворении АСПО и парафинов использовать *n*-гексан, а также бинарную смесь, состоящую из *n*-гексана и бензола. Предложенный в качестве растворителя технического парафина *n*-гексан, является предельным неразветвленным углеводородом и представляет из себя бесцветную, прозрачную и легко воспламеняющуюся жидкость со слабым запахом.



Рисунок 3.1.2 – Нефтяной парафин, полученный из АСПО

Он практически не смешивается с водой, хорошо растворим во многих органических растворителях, его химические свойства типичны для предельных углеводородов – н-гексан достаточно инертен, но в определенных условиях вступает в реакции окисления, галогенирования, нитрования и сульфохлорирования [19].

Ниже, в таблицах 3.1.1 и 3.1.2 представлены основные физико-химические свойства выбранного растворителя [112].

Таблица 3.1.1 – Основные физические показатели н-гексана, с учетом T .

| t , °C | P_s , кПа | ρ , кг/м ³ | $\mu \cdot 10^3$, Па · с | c_p , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ | r , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ | λ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ | $\sigma \cdot 10^3$, Н/м | P_r |
|-------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|--|---|--|------------------------------|-------|
| -20 | 1,86 | 695,3 | 0,48 | 2,01 | 411,6 | 0,14 | 23 | 7,08 |
| -10 | 3,46 | 686,9 | 0,42 | 2,05 | 394,7 | 0,13 | 22 | 6,55 |
| 0 | 6,09 | 678,4 | 0,38 | 2,10 | 388,2 | 0,13 | 21 | 6,13 |
| 10 | 10,19 | 669,7 | 0,34 | 2,14 | 381,5 | 0,12 | 20 | 5,80 |
| 20 | 16,32 | 660,8 | 0,31 | 2,19 | 374,5 | 0,12 | 19 | 5,55 |
| 30 | 25,14 | 651,8 | 0,28 | 2,24 | 367,4 | 0,12 | 17 | 5,35 |
| 40 | 37,45 | 642,5 | 0,26 | 2,30 | 360,1 | 0,11 | 16 | 5,21 |
| 50 | 54,12 | 633,0 | 0,24 | 2,35 | 352,5 | 0,11 | 15 | 5,11 |
| 60 | 76,17 | 623,4 | 0,22 | 2,41 | 344,7 | 0,11 | 14 | 5,05 |
| 70 | 104,7 | 613,4 | 0,21 | 2,47 | 336,7 | 0,10 | 13 | 5,02 |
| 80 | 140,9 | 603,2 | 0,20 | 2,53 | 328,3 | 0,10 | 12 | 5,02 |
| 90 | 186,1 | 592,7 | 0,19 | 2,59 | 319,6 | 0,10 | 11 | 5,05 |
| 100 | 241,7 | 581,8 | 0,18 | 2,66 | 310,5 | 0,09 | 10 | 5,10 |
| 110 | 309,2 | 570,5 | 0,17 | 2,73 | 301,0 | 0,09 | 9 | 5,20 |
| 120 | 390,3 | 558,8 | 0,16 | 2,81 | 291,0 | 0,09 | 8 | 5,32 |
| 130 | 486,9 | 546,6 | 0,16 | 2,89 | 280,5 | 0,08 | 7 | 5,47 |
| 140 | 600,8 | 533,9 | 0,15 | 2,98 | 269,4 | 0,08 | 6 | 5,68 |
| 150 | 734,2 | 520,4 | 0,14 | 3,08 | 257,5 | 0,08 | 6 | 5,92 |
| 160 | 889,4 | 506,1 | 0,14 | 3,20 | 244,8 | 0,07 | 5 | 6,23 |
| 170 | 1069 | 490,8 | 0,14 | 3,33 | 231,0 | 0,07 | 4 | 6,62 |
| 180 | 1276 | 474,3 | 0,13 | 3,51 | 215,8 | 0,06 | 3 | 7,13 |

В таблице 3.1.1 приняты следующие обозначения: $t - T$ для жидкой фазы, °С; P_s – напор паровой фазы в состоянии насыщения, кПа; ρ – плотность жидкой фазы, кг/м³; μ – динамическая вязкость жидкой фазы, Па·с; c – массовая теплоемкость жидкой фазы, кДж/(кг·К); r – удельная теплота образования паровой фазы, кДж/кг; λ – теплопроводность жидкой фазы, Вт/(м·К); σ – поверхностное натяжение жидкой фазы, Н/м; Pr – безразмерная обобщенная переменная Прандтля жидкой фазы, $Pr = \frac{c\mu}{\lambda}$.

Таблица 3.1.2 – Основные химические свойства н-гексана

| | |
|---|--------------------------------|
| Брутто формула | C ₆ H ₁₄ |
| Молярная масса, кг/кмоль | 86,1778 |
| Температура плавления, °С | -95,31 |
| Температура кипения при нормальном давлении, °С | 68,73 |
| Критическая температура, °С | 234,1 |
| Номер по международной классификации CAS | 110-54-3 |

Также следует отметить, что выбранный растворитель вреден для человека, т.к. при длительном влиянии при вдыхании его паров присутствует вероятность ухудшения здоровья человека, возможны сонливость и головокружение, а при глотании приводит к патологии легких. Интенсивное влияние н-гептана может обусловить патологию периферической нервной системы, вызвать слабость, онемение ног и угнетение центральной нервной системы.

Выбранный растворитель имеет вредные последствия и для окружающей среды, он токсичен для организмов, обитающих в воде, и может вызвать долговременные вредные эффекты в водной среде.

3.2 Теплофизические и структурно-механические характеристики гексанового раствора парафина, как объекта конвективного концентрирования

Одним из важных параметров объекта исследования служит его плотность. Данная характеристика для гексанового раствора ПП (ГРП) и очищенного ПП при отведении из него растворителя совместно с летучими токсичными составляющими, к примеру, бенз- α -пирена в интервале варьирования T от 273°К до 318°К (табл. 1.3.1 (для парафина) и 3.1.2 (для н-гексана)) варьируется малозначительно и потому хватит одного эксперимента, проведенного пикнометрическим путем [39, 40, 73].

При процедуре концентрирования из ГРП ПП при конвективном энергоподводн вырабатывают пищевой парафин, причем ρ изначальной и итоговой субстанций разнятся по причине разной доли в них н-гексана [64].

В таком варианте хватит эмпирической находения ρ исходного ГРП и конечной субстанции, а промежуточной показатель ρ , с приемлемой ошибкой, можно выявить путем линейного математического описания варьирования ρ между пороговыми величинами у исходного ГРП и, и выработанному очищенного парафина. Относительно ГРП можно считать, после эмпирического анализа (табл. 3.2.1 и приложение Р), что рациональными режимными параметрами служат: T растворителя – 40°С, принимая во внимание T плавления навески и скорости парообразования из растворителя; доли технического ПП и растворителя 1:10 для полного растворения ПП. На рисунке 3.2.1 показаны фотоснимки ГРП с долей сухого остатка 9,1% и очищенного ПП, где нет н-гексана и токсичных субстанций, отведенных в комплексе с ним.

Таблица 3.2.1 – Опытные данные по растворимости технического ПП в н-гексане при варьируемой T

| Температура растворителя t , °С | Масса тех. парафина m_p , г. | Масса растворителя m_r , г. | Модуль, m_p/m_r | Продолжительность процесса τ , мин | Нерастворимый остаток m_{oc} , г |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|---|------------------------------------|
| 30 | 25 | 150 | 1:6 | 120 | ≈8,5 |
| 30 | 25 | 200 | 1:8 | 120 | ≈4,7 |
| 30 | 25 | 250 | 1:10 | 120 | ≈2,9 |
| 40 | 25 | 150 | 1:6 | 120 | ≈7,2 |
| 40 | 25 | 200 | 1:8 | 120 | ≈3,4 |
| 40 | 25 | 250 | 1:10 | 120 | ≈0,4 |
| 50 | 25 | 150 | 1:6 | 120 | ≈6,5 |
| 50 | 25 | 200 | 1:8 | 120 | ≈2,8 |
| 50 | 25 | 250 | 1:10 | 120 | ≈0,3 |



а



б

Рисунок 3.2.1 – Фотоснимки процесса растворения технического ПП в н-гексане: а – ГРП при рациональных режимах процедуры; б – навеска пищевого ПП в этиловом спирте

Опытные данные по нахождению плотности ρ полученного ГРП и конечного ПП представлены в таблице 3.2.2 и приложении С.

На рисунке 3.2.2 показана зависимость физической ρ ГРП при T в диапазоне 273...318°К и концентрации растворителя от 0,91 до 0 кг/кг. ρ зависит от химического состава, преимущественно от долей растворителя и растворенных компонентов.

Таблица 3.2.2 – ρ ГРП и пищевого ПП

| Наименование | Плотность ρ , кг/м ³ |
|--|--------------------------------------|
| Гексановый раствор парафина, концентрация сухих веществ 9,1% | 649±3 |
| Пищевой парафин, полученный методом конвективного концентрирования исходного раствора, в котором практически отсутствуют н-гексан и токсичные вещества, удаленные вместе с ним | 898±3 |

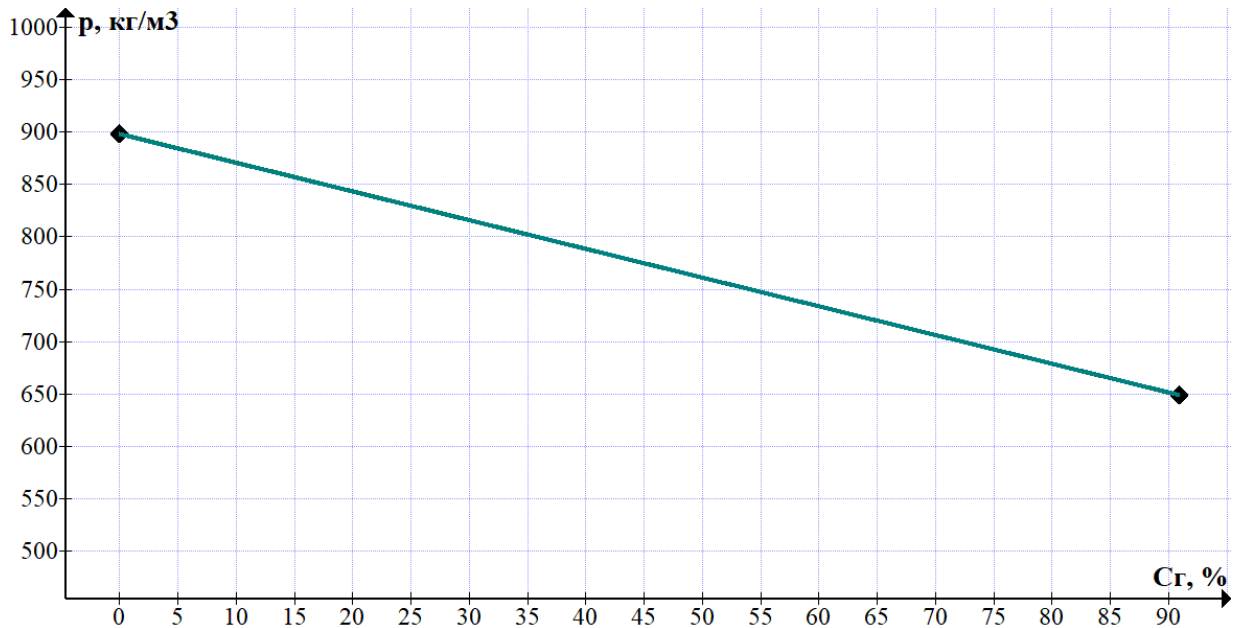


Рисунок 3.2.2 – Зависимости ρ ГРП в зависимости от концентрации растворителя, в диапазоне T 273...318 К

График, показанный на рисунке 3.2.2, математически описан для интервалов варьирования концентрации растворителя в ГРП: $0,00 \leq C_G \leq 0,91$ кг/кг и T от 273 до 318°К:

$$\rho = 898 - 2,7392C_G, \quad (3.2.1)$$

где C_G – доля н-гексана с растворенными в нем токсичными компонентами, %.

В работах. [48, 75] предложена комплексная методика определения теплофизических характеристик (ТФХ), в том числе λ , a и c_M жидких, пастообразных и дисперсных материалов, базирующаяся на учете тепловой инерции термического датчика. Такой подход дает возможность оперативно найти ТФХ в процессе обработки объекта изучения, что не позволяет множество известных зондовых способов [24].

При нахождении ТФХ ГРП применялся электронный термометр «ЛТ-300», где в качестве воспринимающей поверхности применен пленочный миниатюрный платиновый термодатчик сопротивления из платины на керамической подложке. Чувствительный элемент отличается хорошей воспроизводимостью температурной характеристики и долговременной стабильностью. На рисунке 3.2.3 приведен опытный стенд.

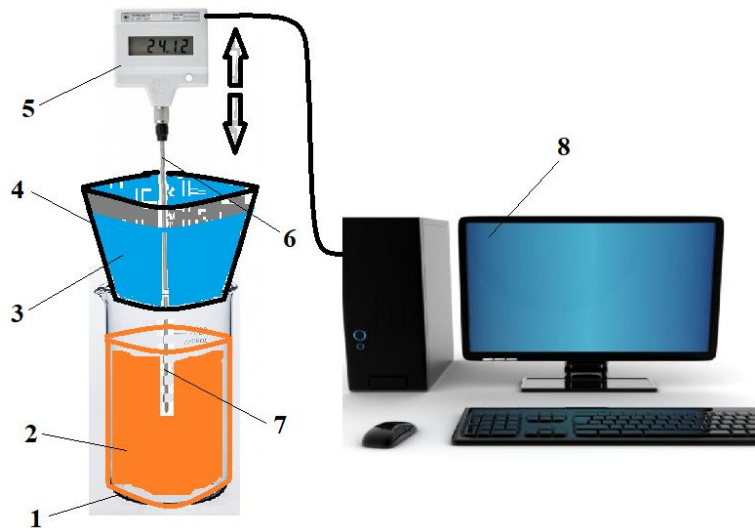


Рисунок 3.2.3 – Схема экспериментальной установки:

1 – стакан для исследуемого материала; 2 – материал, имеющий температуру внешней среды; 3 – вода со льдом для поддержания низкой температуры, близкой к 0°C ; 4 – бумажный стакан; 5 – ЛТ-300; 6 – щуп измерительный в начальном положении; 7 – щуп измерительный в конечном положении; 8 – ЭВМ с программой ThermoChart

Последовательность опыта: T водноледяного комплекса доводится в сосуде из бумаги до $1 \dots 4^{\circ}\text{C}$, потом активируется программное обеспечение ThermoChart, при участии которого и «ЛТ-300» T отражается на мониторе ЭВМ, после чего объект с T внешней среды вводят в сосуд, сверху которого расположен бумажный сосуд с термозондом и водноледяным комплексом. В результате соединения датчика T с компьютерным блоком и отражения T на мониторе, быстро протыкается днище бумажного термощупом, попадающим таким образом в навеску. Программный продукт обеспечивает показания варьирования T для нахождения ТФХ навески.

Опыт пятикратно дублируется, полученные результаты табулируются и [48] осуществляется расчет ТФХ, который приведен в приложении Г. Для технического ПП в н-гексане, при его концентрации в ГРП 91%, определены средние величины параметров, сведенные в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Опытные данные по ТФХ

| Концентрация $C_r, \%$ | $c_M, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ | $a \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$ | $\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ |
|------------------------|--|--------------------------------------|---|
| ≈ 91 | ≈ 2321 | $\approx 22,59$ | $\approx 0,34$ |

Дальнейшее исследование ТФХ ГРП предусматривает определение их зависимостей от C_T при $0,00 \leq C_T \leq 0,91$ кг/кг. Варьирование c_M в зависимости от концентрации растворителя в ГРП можно с приемлемой достаточной считать линейным, что позволяет, опираясь показания в двух точках, описать закономерность варьирования c_M от C_T в определенных пределах. Дисперсию λ с учетом C_T в заданных пределах варьирования можно выявить аппроксимацией между крайними значениями C_T , опираясь на известный λ для пищевого ПП. a определяется 3-мя выше обозначенными характеристиками, что дает возможность ее расчета [23, 24].

Теплоемкость изучаемого раствора C_T находилась опытным путем на экспериментальном стенде (рис. 3.2.4). Учтем, что такой опытный стенд имеет ряд позитивных сторон по отношению к адиабатическому калориметру, а именно: упрощенным конструктивным исполнением, оперативной сменой навесок и приемлемой для объекта изучения погрешностью измерений ТФХ.



Рисунок 3.2.4 – Экспериментальная установка для определения теплоемкости жидких материалов

Данный оперативный способ реализуется за несколько минут и опирается на нахождение константы калориметрической установки K , определяющей потери поступающей энергии с минимальной погрешностью и наличие высокочувствительной схемы замеров в пределах отклонения T навески около 2°K .

Опытный стенд (рис. 3.2.4) скомпонован из термического и измерительного

блоков, таких как термос, в который вносятся образцы, и схемы питания, а также регистрации электрического напряжения, силы тока в нагревательном отсеке, T и в течении измерительной процедуры. Схема экспериментального стенда показана на рисунке 3.2.5.

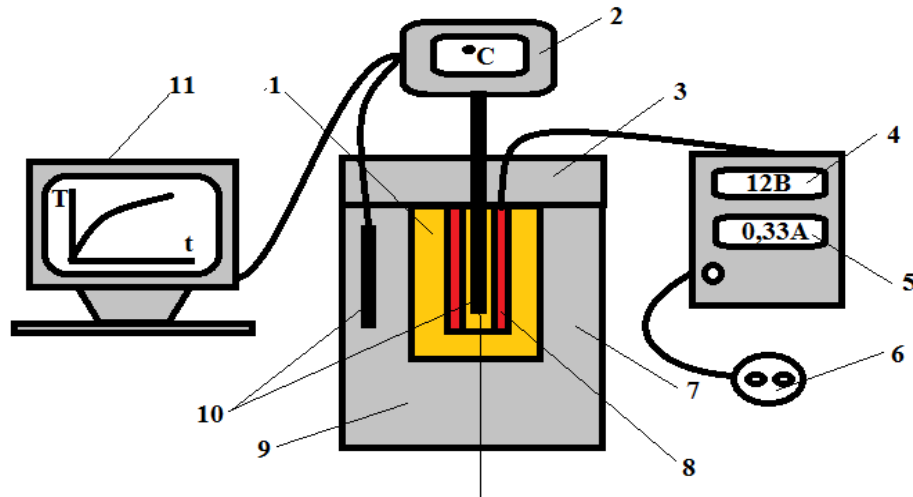


Рисунок 3.2.5 – Принципиальная схема опытной установки для определения теплоемкости жидких материалов: 1 – исследуемый жидкий материал; 2 – дисплей термодатчика; 3 – крышка калориметра; 4 – вольтметр; 5 – амперметр; 6 – источник питания; 7 – калориметр (термос); 8 – электронагреватель; 9 – теплоизоляционный материал; 10 – термопары; 11 – ЭВМ

K , определяемая, опираясь на табулированные значения теплоёмкости водной среды, обусловлена T , варьирование которой находят путем опытной серии при изменении в заданных пределах T в термостате. Результаты подобной опытной серии для T 25...40°C описаны в [70], а ввиду малого варьирования K при таких T ее с допустимой ошибкой возможно считать равной 15,3 Дж. Итак, можно определить C_m на стенде, показанном на рисунке 3.2.4, как:

$$C_m = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t - K}{M_{\text{обр}} \cdot \Delta T}, \quad (3.2.2)$$

где U – напряжение в нагревательном блоке, В; I – сила тока, А; Δt – продолжительность варьирования T , как ΔT , с; K – константа калориметрической установки, Дж; $M_{\text{обр}}$ – масса навески, кг.

Значения C_m показаны в таблице 3.2.4 и в приложении У. Последующее варьирование C_m ГРП выявленное посредством экстра или интерполяции.

Таблица 3.2.4 – C_M ГРП при фиксированных концентрациях растворителя

| Концентрация образца C_r , % | Удельная теплоемкость образца C_M , Дж/(кг·К) |
|--------------------------------|---|
| 91 | 2321 |
| 80 | 2413 |
| 70 | 2421 |
| 60 | 2477 |
| 50 | 2576 |

На рисунке 3.2.6 показано изменение C_M при $T = 273...318^\circ\text{K}$ и концентрации растворителя от 0,91 до 0 кг/кг.

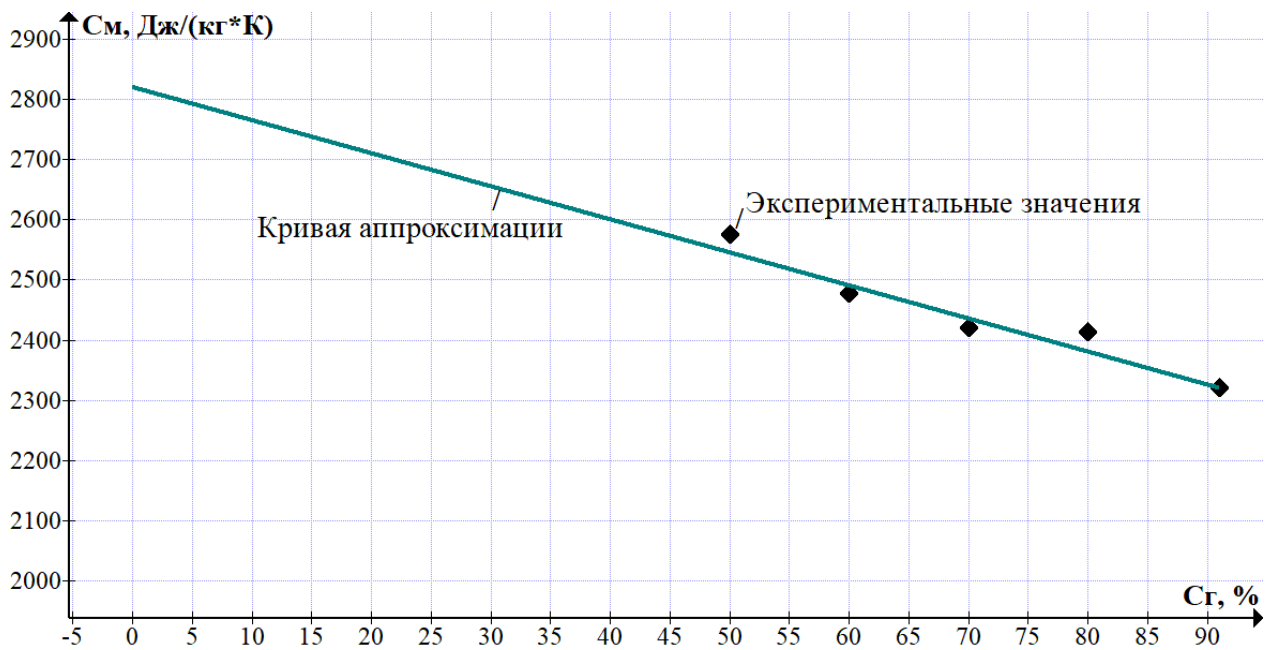
Рисунок 3.2.6 – Изменение C_M ГРП при $T = 273...318^\circ\text{K}$

График 3.2.6 получен по математической зависимости для $0,00 \leq C_r \leq 0,91$ кг/кг и T от 273 до 318°K:

$$c_M = 2820 - 5,4835C_r. \quad (3.2.3)$$

λ не является аддитивным параметром и, по этой причине, целесообразно другим путем определять его зависимость от C_r . Как указывалось ранее (табл. 3.2.1) технический ПП полностью растворяется в н-гексане при долях составляющих ГРП 1 к 10, при которых опытным путем найден λ (табл. 3.2.3). При превышении доли технического ПП в ГРП более указанного предела композиция трансформируется в неоднородную смесь по причине его частичного растворения, ввиду чего нахождение варьирования λ в зависимости от C_r , для построения

математической модели операции концентрирования при конвективном поступлении тепла, целесообразно найти λ как минимум в двух состояниях объекта изучения, то есть в виде пищевого ПП ($\lambda = 0,26 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{К})$) [76]) и в форме ГРП с пороговой долей растворителя ($\lambda = 0,34 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{К})$).

По причине исключения возможности опытного нахождения величин λ между этими состояниями резонно осуществить между ними линейную аппроксимацию (рис. 3.2.7).

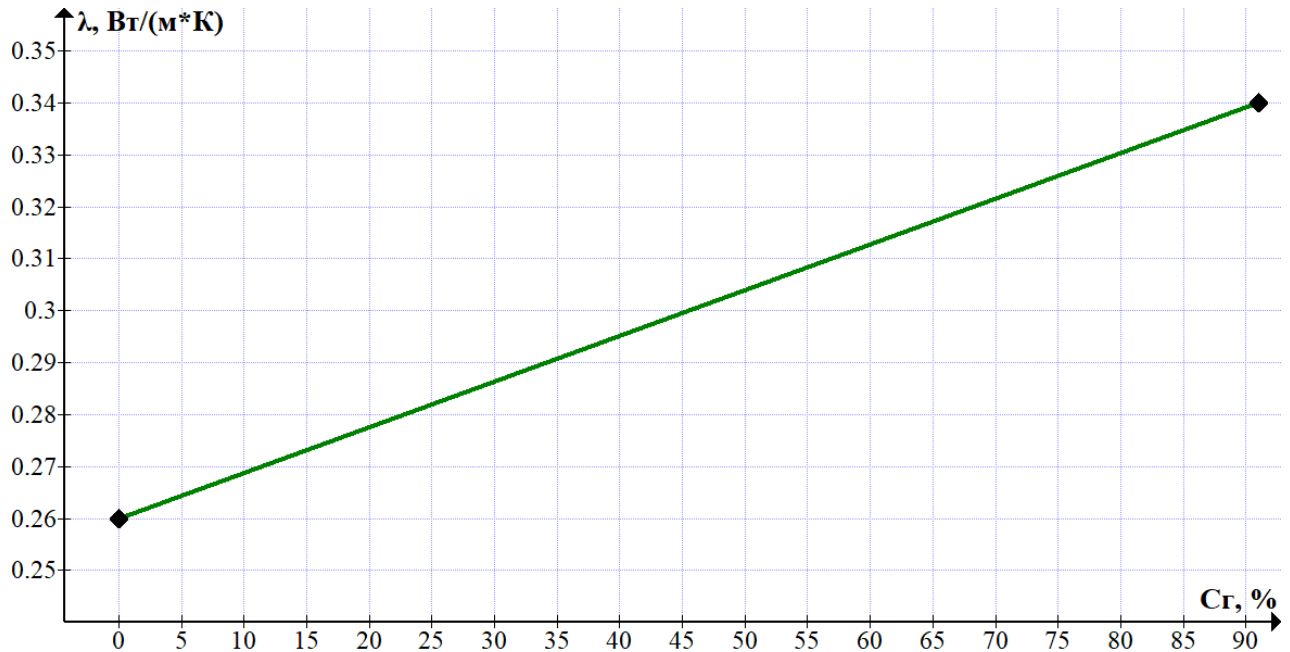


Рисунок 3.2.7 – Зависимость λ объекта изучения от концентрации растворителя в при $T = 273 \dots 318^\circ\text{К}$

Обосновать данное допущение возможно посредством сравнительной оценки результатов решения математической модели концентрирования ГРП с опытными результатами по закономерности варьирования T и кинетически закономерностям данной операции. Ниже показана зависимость λ от C_r при $0,00 \leq C_r \leq 0,91 \text{ кг}/\text{кг}$ и T от 273 до 318°К:

$$\lambda = 0,00088C_r + 0,26, \quad (3.2.4)$$

где C_r – относительная доля н-гексана с токсичными компонентами, %.

а при варьировании C_r ГРП от 0,0 до 0,91 кг/кг находят, как $a(C_r) = \frac{\lambda(C_r)}{c(C_r)\rho(C_r)}$.

На рисунке 3.2.8 показана обозначенная закономерность варьирования a

при изменении T и C_r .

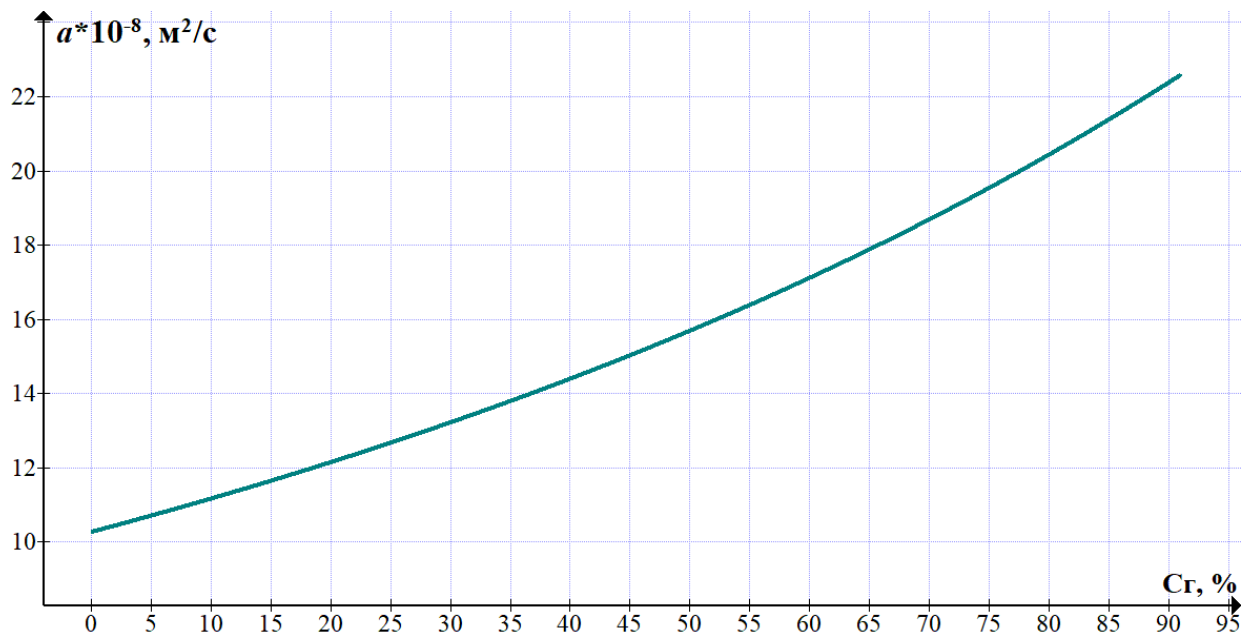


Рисунок 3.2.8 – Закономерность варьирования λ в зависимости от C_r в ГРП при $T = 273 \dots 318^\circ\text{K}$

3.3 Обоснование рационального способа конвективного концентрирования исследуемого раствора для создания оптимальных условий нанесения парафина на пектиносодержащий упаковочный материал

Согласно разработанной технологической схеме получения гидрофобной пленочной структуры, представленной на рисунке 3.3.1 необходимо провести процедуру, связанной с нанесением полученного раствора на упаковочный материал. В результате проведения данной операции, после удаления н-гексана с растворенными в нем токсичными веществами, включая бенз- α -пирен, получаем парафинизированный упаковочный материал, обладающий водоотталкивающей способностью. При этом отметим, что усиление данной способности зависит от температуры гексанового раствора. Связано это с тем, что при удалении растворителя парафин не должен трансформироваться в твердое состояние при темпера-

туре раствора ниже точки отвердевания парафина. Соблюдение данного условия позволит жидкому парафину частично проникнуть в поверхностный слой основы упаковки и закрепится в нем, в результате чего сформируется устойчивое гидрофобное покрытие, при отсутствии последующего расслоения между пленочной основой и парафином. Также на гидрофобность упаковки влияет сплошность нанесения парафина без наличия микротрещин в покрытии, что, кроме того, улучшает внешний вид готового изделия.

Все это обуславливает подходы к выбору способов нанесения раствора на пленочную основу, среди которых можно выделить следующие: многоразовое напыление; намазывание; окунание в раствор и наливной способ, т.е. периодическое нахождение материала в растворе или непрерывный контакт с раствором движущейся в нем пленки. Среди данных способов рациональным для промышленной реализации в нашем случае, является последний, вследствие, во-первых – непрерывности процесса, во-вторых – простоты реализации, по сравнению с первыми двумя способами, в-третьих – высокой вероятностью равномерного нанесения раствора, что подтверждается визуальным анализом микроснимков (рис. 3.3.1).

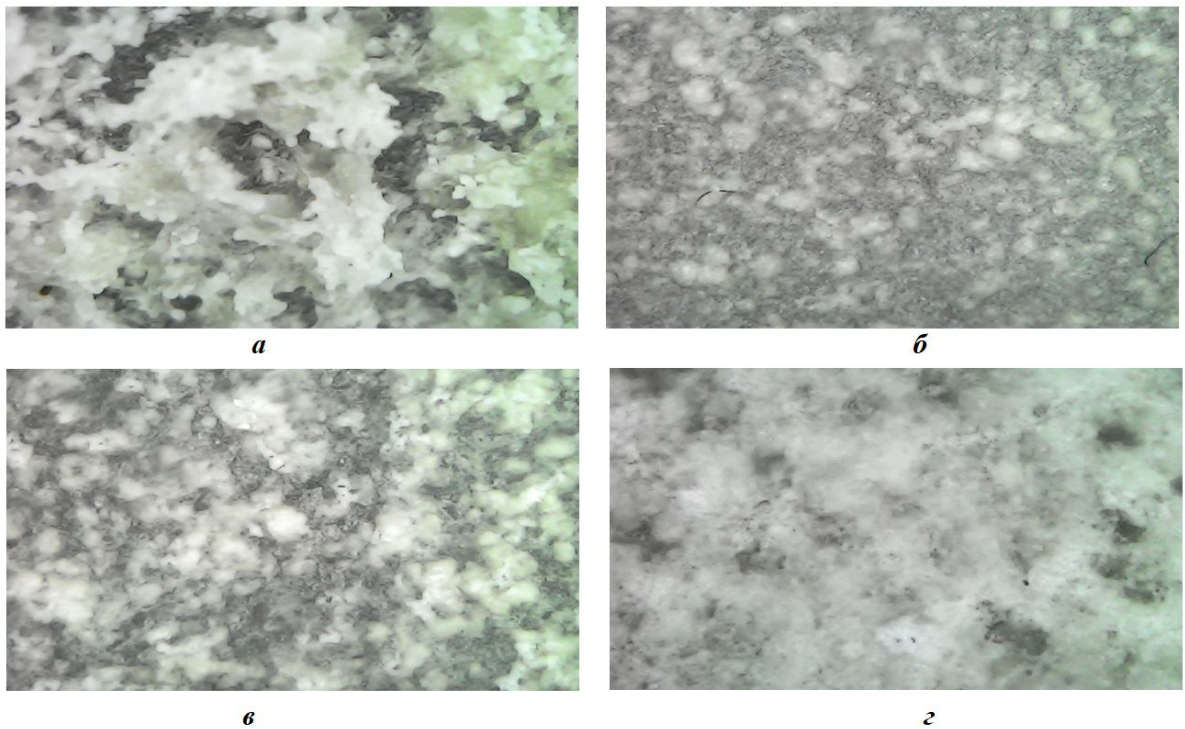


Рисунок 3.3.1 – Микрофотографии пектиносодержащей пленочной структуры обработанной раствором парафина в н-гексане различными способами: *а* – многоразовое напыление; *б* – намазывание; *в* – периодическое окунание в раствор; *г* – наливной способ

Результат детального изучения состояния поверхности получаемого покрытия приводит к выводу о том, что наименьшая шероховатость и наибольшая целостность парафинового покрытия наблюдается, как и предполагалось априори, в варианте непрерывного контакта с раствором движущейся в нем пленки после удаления растворителя вместе с токсичными веществами (рис. 3.3.1 з).

Безусловно определяющими при выборе рациональных режимов конвективного концентрирования гексанового раствора, непрерывно контактирующего с движущейся пленкой, являются условия обмена тепловой энергии и веществом на границе между теплоносителем и поверхностью упаковочного изделия. Отметим, что с физической и математической точек зрения условия такого обмена зависят от гидродинамического режима конвективного теплообмена и, в частности, от коэффициента теплоотдачи.

3.4 Определение коэффициента теплоотдачи на границе раздела фаз в технологических рамках процесса конвективного концентрирования гексанового раствора парафина

В наиболее приемлемых рекомендованных вариантах конвективного концентрирования исследуемого раствора предполагается обезвоживание его слоя при непрерывном контакте с движущейся в нем пленки. В этом случае, с теплофизической точки зрения, рассматривается вариант конвективного энергоподвода, поэтому для расчета теплотехнических параметров конвективного концентрирования гексанового раствора, к примеру, для коэффициента теплоотдачи α , резонно воспользоваться апробированным способом [72].

Ниже показаны уравнения в обобщенных переменных для конвективном подводе тепловой энергии в промежутке между 2-мя параллельными пластинча-

тыми элементами (рис. 3.4.1) при вынужденной конвекции, который обусловлен определяющим размером L при ориентировании перпендикулярно траектории потока среды в пространстве размером D между плоскостями.

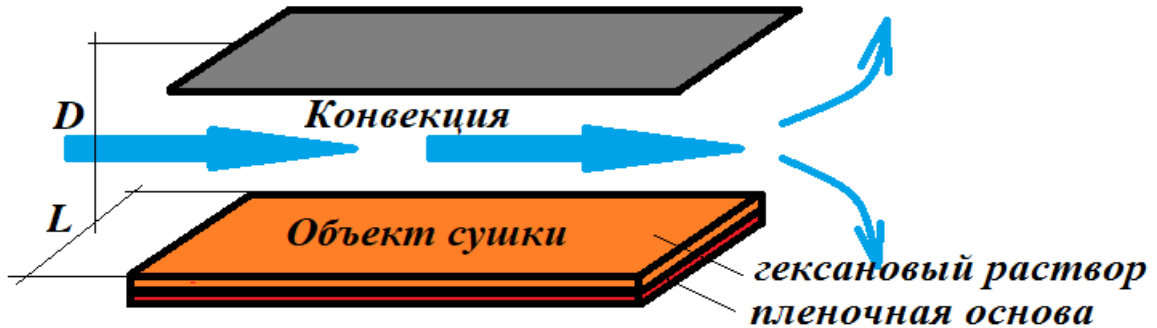


Рисунок 3.4.1 – Промежуток между объектом концентрирования и верхней частью рабочей камеры

При условии, что критерий Рейнольдса Re при L обусловлен границами от $2 \cdot 10^2$ до $1,2 \cdot 10^5$, критериальное соотношение для нахождения критерия Нуссельта Nu выглядит, как:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda_{sr}} = 1.35 \left(\frac{L}{D \cdot Re_D} \right)^{0.1} \cdot Re_L^{0.5} \cdot Pr_{sr}^{0.33} \cdot \left(\frac{Pr_{sr}}{Pr_s} \right)^{0.25}, \quad (3.4.1)$$

где $Re_D = \frac{\rho_{sr} \omega_{sr} D}{\mu_{sr}}$; $Re_L = \frac{\rho_{sr} \omega_{sr} L}{\mu_{sr}}$; $Pr = \frac{\nu}{a}$; Re_D , Re_L и Pr_{sr} рассчитываются при заданной T , идентичной T теплового агента на входе в обозначенный промежуток; Pr_s рассчитывается при усредненной T на поверхности образца; ω_{sr} – интенсивность движения теплового агента, м/с; ρ_{sr} – для него, кг/м³; μ_{sr} – его динамическая вязкость, Па·с; λ_{sr} – для него, Вт/(м·К); α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); ν – кинематическая вязкость для него, м²/с; a – для него, м²/с; L – длина конвейерной ленты, м; D – промежуток между образцом и верхней частью рабочей камеры, м.

При условии, что интенсивность перемещения теплоносителя и L имеют значения, при которых $Re_L > 1,2 \cdot 10^5$, то расчет Nu проводим, как:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda_{sr}} = 0.037 \cdot Re_L^{0.8} \cdot Pr_{sr}^{0.43} \cdot \left(\frac{Pr_{sr}}{Pr_s} \right)^{0.25}. \quad (3.4.2)$$

Учитывая, что наиболее целесообразным способом концентрирования ис-

следуемого раствора является конвективный, то для получения высококачественного парафинизированного конечного продукта, температура теплоносителя не должна быть ниже 60°C (рациональная температура плавления парафина) и не выше 70°C (температура кипения растворителя при атмосферном давлении $68,73^{\circ}\text{C}$), при этом интенсивность прямоочного движения (приложение Ф) не может превышать $0,6$ м/с, иначе появляется вероятность деформации поверхностной прослойки и сдувания ГРП с рабочей поверхности исходного пленочного материала. Что касается величины L , то по ГОСТ 20-85 и ГОСТ 22644-77 ее резонно ограничить стандартной поперечной протяженностью ленты в 500 мм, поскольку в ТУ на полимерные пленки пищевого назначения [114] их лимитируют шириной не более примерно 400 мм. Данная информация дает возможность найти максимум Re_L и определить соотношение для нахождения Nu .

В нашем варианте $Re_L = 15821$, что менее $1,2 \cdot 10^5$, то есть для нахождения Nu используем соотношение 3.4.1, по которому получим пределы изменения α при перемене условий концентрирования.

В таблице 3.4.1 показаны данные для вычисления Re_L .

Таблица 3.4.1 – ω_{sr} , L , ρ_{sr} и μ_{sr} для определения Re_L [118]

| $t, ^{\circ}\text{C}$ | $\omega_{sr}, \text{м/с}$ | $\mu_{sr}, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\rho_{sr}, \text{кг/м}^3$ | $L, \text{м}$ |
|-----------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------|
| $60 \leq t \leq 70$ | $0,6$ | $20,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,060$ | $0,5$ |

С целью облегчения вычисления осуществим модификацию соотношения 3.4.1, после чего имеем:

$$\alpha = 4,35 \left(\frac{\rho_{sr} \omega_{sr}}{L} \right)^{0,4} \cdot \frac{\lambda_{sr}^{0,67} \cdot C_{sr}^{0,33}}{\mu_{sr}^{0,07} \cdot D^{0,2}} \cdot \Psi^{0,25}, \quad (3.4.3)$$

где $\Psi = \frac{Pr_{sr}}{Pr_s}$; C_{sr} – для теплового агента, Дж/(кг·К).

D в соотношении 3.4.3 для снижения габаритных размеров установки надо минимизировать, но не меньше 100 мм, с учетом рекомендаций по конструированию установок для высушивания [45, 100, 111]. По этой причине принятая величина $D = 100$ мм, определяется снижением вероятного загрязнения стенки обечайки, является базовой для конструирования аппарата. Что касается скорости тепло-

носителя в камере концентрирования, то при очевидности роста интенсивности удаления *n*-гексана, с растворенными в нем токсичными веществами, в случае ее увеличения, целесообразно при определенном запасе, ввиду возможного изменения обозначенной величины, принять равной 0,5 м/с.

Определение симплекса Ψ в соотношении 3.4.3 опирается на рациональные величины средней T поверхности объекта концентрирования и T теплового агента апм повышения концентрации пищевого парафина в растворе, т.к. определяет скорочть данной процедуры в любом из его периодов. Влияние температуры обусловлено, во-первых, тем, что с ее повышением возрастает сорбционный потенциал воздуха, а во-вторых, резко увеличивается скорость внутреннего переноса растворителя, т.к. возрастает коэффициент теплопроводности перешедшего в осадок очищенного парафина [22, 46].

Известно, что результаты опытного изучения можно проиллюстрировать, как зависимость средней T объектов высушивания от его длительности, причем вид данных зависимостей типичен для множества продуктов с большой W [89]. Опираясь на публикации [52, 89] можно принять ориентировочно разницу между T теплового агента и продукта, равной 15...20%.

Итак, с допустимой для инженерных расчетов точностью, можно считать, что средняя T на поверхности образца при концентрировании будет ниже T теплоносителя на 15%, т.е. ориентировочно составлять 58°C (близкой к температуре плавления парафина). В таблице 3.4.2 приведены расчетные величины симплекса Ψ ν и a для теплоносителя.

Таблица 3.4.2 – параметры для нахождения Ψ и результирующие значения [118]

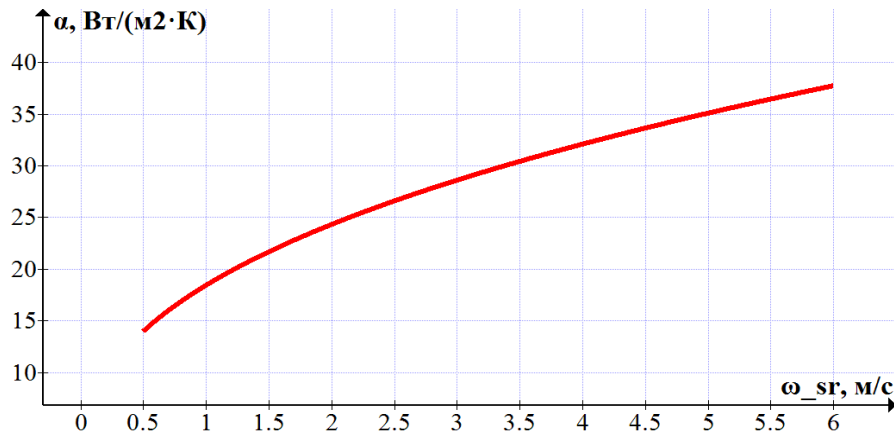
| $t, ^\circ\text{C}$ | Наименование | $\nu, \text{м}^2/\text{с}$ | $a, \text{м}^2/\text{с}$ | Ψ |
|---------------------|---------------|----------------------------|--------------------------|--------|
| 70 | Теплоноситель | $20,02 \cdot 10^{-6}$ | $28,6 \cdot 10^{-6}$ | 1,004 |
| 60 | Теплоноситель | $18,97 \cdot 10^{-6}$ | $27,2 \cdot 10^{-6}$ | |

В уравнение 3.4.3 включены практически все величины, приведенные в таблицах 3.4.1 и 3.4.2 кроме C_{sr} и λ_{sr} . В таблице 3.4.3 обозначены данные характеристики и результирующее значение α .

Таблица 3.4.3 – Величины C_{sr} и λ_{sr} и α . [118]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $C_{sr}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ | $\lambda_{sr}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ | $\alpha, \text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ |
|---------------------|--|---|---|
| 70 | 1009 | 0,0296 | 13,96 |

На рисунке 3.4.2 представлен график зависимости коэффициента теплоотдачи α от скорости теплоносителя (воздух) ω_{sr} в случае искусственной конвекции и применяемой в технологии концентрирования гексанового раствора температуре теплоносителя ($\approx 70^\circ\text{C}$) в контакте с его поверхностью ($\approx 60^\circ\text{C}$).

Рисунок 3.4.2 – Зависимость α от интенсивности движения теплового агента при

$$T = 70^\circ\text{C}$$

Глава 4 Анализ кинетической закономерности технологических операций нанесения парафинового покрытия на пектиносодержащий упаковочный материал

Изучение кинетики анализируемых операций растворения технического ПП в н-гексане и концентрирования ГРП при конвективном поступлении тепла целесообразно для определения их механизма и интенсивности, обусловленной влияющими факторами, и дает возможность выявить оптимальную длительность обозначенных процессов и их удельную производительность.

4.1 Изучение и анализ кинетической закономерности процесса растворения парафина в гексане

Технологические приемы при выработке влагоотталкивающей упаковочной продукции на базе пектиносодержащих пленок посредством парафинирования описаны выше и представлены постадийно на схеме (рис. 3.1.1), где важной стадией служит растворение технического ПП из АСПО, в н-гексане. Определено, что рациональными показателями осуществления обозначенной процедуры служат T растворителя 40°C при модуле 1 к 10, где 1 – относительное содержание ПП, а 10 –растворителя, причем ПП целесообразно изначально диспергировать. В нашем варианте технический ПП диспергируется с помощью терочной пластиныс крупными перфорациями в форме (рис. 4.1.1).

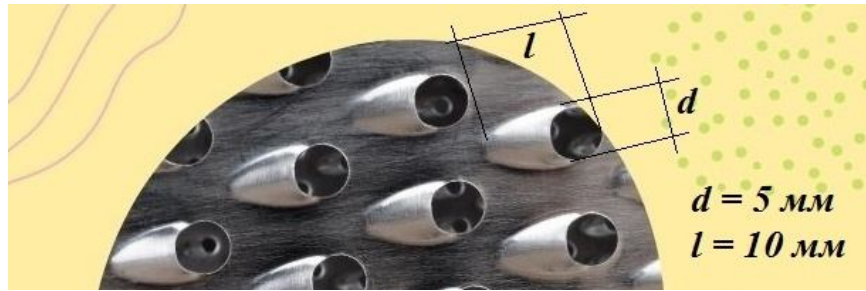


Рисунок 4.1.1 – Размер и форма терочной поверхности, используемая для измельчения технического парафина

Целью выявления и изучения кинетики операции растворения ПП в гексане служит нахождение ограничительного этапа обозначенного процесса, его обоснованной формально-кинетической аппроксимации и кинетических показателей: констант интенсивности и энергетического уровня активации. По сути, растворение ПП в н-гексане представляется гетерогенным и наблюдается на границе контакта фаз твердое вещество-жидкая среда. Таким образом, интенсивность растворения является суммой интенсивностей 2-х последовательных этапов:

- физико-химический контакт технического ПП с н-гексаном;
- диффузионное продвижение субстанций от поверхности ПП в ГРП.

Суммарная интенсивность операции обусловлена соотношением интенсивностей обозначенных этапов и лимитируется интенсивностью этапа осуществляемого с меньшей скоростью, которая и обуславливает режим растворения (кинетический и диффузионный).

Выявление кинетических закономерностей растворения технического ПП из АСПО, осуществлялось гравиметрическим путем по методике, приведенному в работе [87] при T 35 и 40°C. После взаимодействия с растворителем при подвешивании резервуара из металла с перфорациями и навеской на крюке весов, осуществляется последовательное определение массы навески, заранее найдя массу емкости, введение ее в резервуар с растворителем при ее термостатировании, фиксация полученных данных. Схематично опытный стенд показан на рисунке 4.1.2.

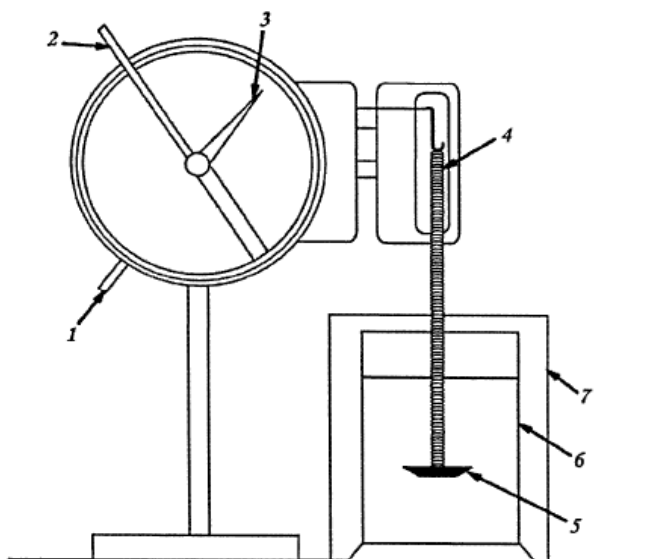


Рисунок 4.1.2 – Схема экспериментальной установки:
 1 – арретир; 2 – рычаг натяжения; 3 – указатель массы; 4 – пружина;
 5 – металлическая корзина; 6 – сосуд с растворителем; 7 – термостат

Спецификой такого подхода служит применение навесок без их деструкции, а перманентное фиксирование массы ПП. Таким образом, отсутствует влияние субъективного фактора и перемещения навески в растворителе. С по методике [87] выявлен уровень растворимости α , который определяли путем деления массы растворенного ПП к его общей массе, и построена зависимость α от времени растворения при 2-х T (рис. 4.1.3, приложение X).

Построение опытных зависимостей при, как минимум, 2-х T растворителя дало возможность найти энергию активации E_a , которую необходимо передать молекулам (частицам) контактирующих субстанций, для их активации [62], иными словами позволить им связаться с молекулами растворителя, формируя сольватные комплексы (от лат. *solvere* – растворять). Обычно, E_a измеряют в кДж/моль.

Операции растворения сопутствует заметное повышение энтропии, поскольку по причине равномерной дисперсии частиц одной субстанции в другой активно повышается количество микросостояний системы, иными словами при растворении твердых субстанций присутствует их деструкция, что определяет рост энергоемкости растворения и потому данная процедура осуществляется при поглощении тепла. В обратном случае вместе с растворением наблюдается взаи-

мосьвязь между растворенным веществом и растворителем, что обуславливает превышение выделяемой тепловой энергии по отношению к расходуемой на разрушение молекулярной решетки твердого тела.

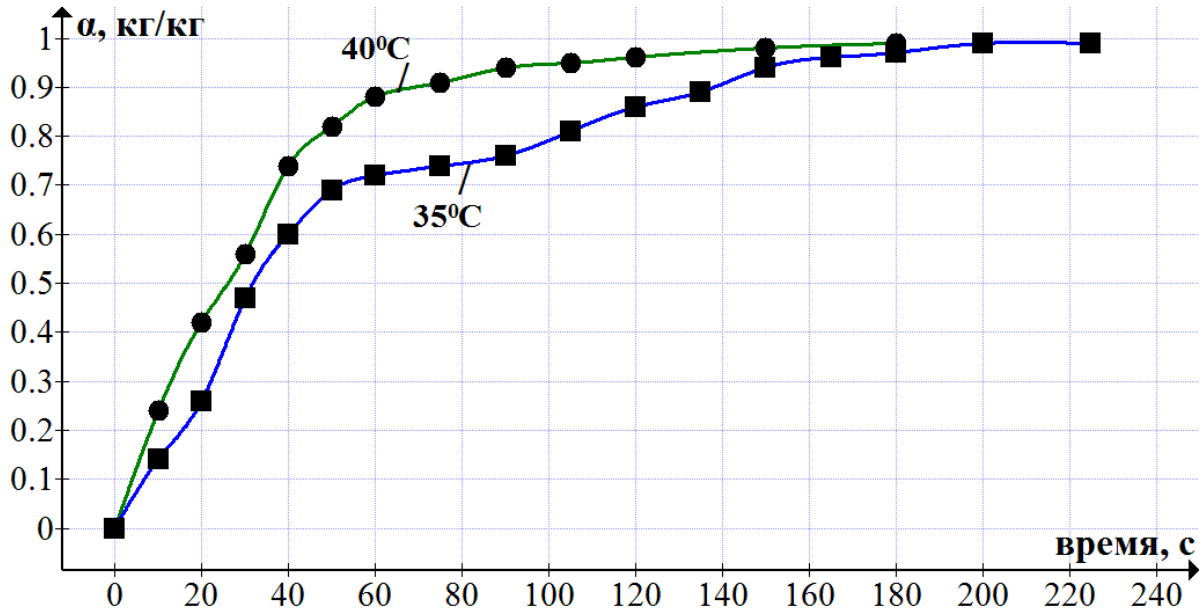


Рисунок 4.1.3 – Кинетические кривые растворения технического парафина в н-гексане при двух температурах 35°C и 40°C

Из характера кривых (рис. 4.1.3) можно заключить, что интенсивность процедуры растворения технического ПП в определенном реагенте обусловлена T и максимальная интенсивность соответствует началу данной операции. В данном случае, в качестве реагента применялся алифатический растворитель, обладающий по своей природе низкой химической активностью, в отличие от ароматических аналогов, поэтому интенсификацию процесса растворения можно объяснить воздействием T , но при росте уровня растворимости интенсивность процедуры падает по причине насыщения определенного объема жидкой среды растворяемой субстанцией.

Следует отметить, что подобные процессы хорошо описываются уравнением Ерофеева-Колмогорова [31, 36]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (4.1.1)$$

где k – константа, определяющая неизменность скорости растворения; τ – его продолжительность; n – постоянная, определяющая механизм операции, причем при $n < 1$ – диффузионный перенос, при $n = 1$ – реакция 1-го порядка, скорость

которой сопоставима с интенсивностью диффузионной процедуры, $n > 1$ – кинетический процесс.

В случае, когда есть необходимость перевода констант скоростей в размерность c^{-1} можно использовать формулу Саковича [36, 98]:

$$K = nk^{1/n}. \quad (4.1.2)$$

В соотношении 4.1.1 n и k можно найти графически, прологарифмировав его, как:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k + n \ln \tau. \quad (4.1.3)$$

По причине линейности соотношения 4.1.3 n – является тангенсом угла наклона линии, а $\ln k$ – это участок между точками пересечения прямой ординатной оси и осей ординат и абсцисс. По опытным результатам (рис. 4.1.3) построены зависимости в координатной сетке $\ln(-\ln(1-\alpha)) \sim \ln \tau$ (рис. 4.1.4).

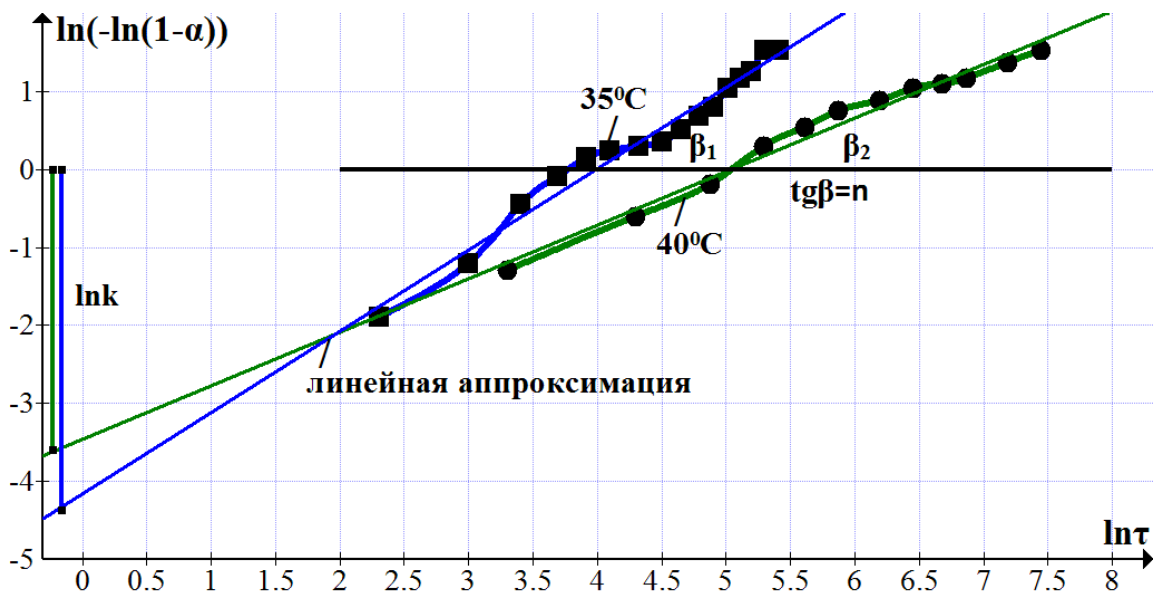


Рисунок 4.1.4 – Логарифмическая трансформация кинетических закономерностей растворения

Математическое описание данных кривых на рисунке 4.1.4 дает возможность найти n и k для 2-х случаев растворения технического ПП в н-гексане:

при $T = 40^\circ\text{C}$

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = 0,686 \ln \tau - 3,463; \quad (4.1.4)$$

$$n = 0,686; k = 0,031.$$

при температуре 35°C

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = 1,042 \ln \tau - 4,164; \quad (4.1.5)$$

$$n = 1,042; k = 0,016.$$

Из представленных данных вытекает то, что растворение технического ПП в н-гексане при T более 35°C осуществляется в диффузионном ареале ($n < 1$) и, по этой причине, лишь при росте T растворителя возможен рост скорости диффузии и физико-химического взаимного влияния, как самого парафина, так и токсичных компонентов в нем с растворителем, будет соразмерной с интенсивностью их диффузионного переноса. При понижении температуры растворителя, по причине его алифатического происхождения, снижается скорость операции ($n > 1$), поскольку технический ПП, имея пониженную кинетическую энергию, не может в полной мере диспергироваться в н-гексане, имеющем малую химическую активность, и начинает осаждаться.

Для нахождения E_a , применяют соотношение, куда включены T_1, T_2 и константы интенсивности k_1, k_2 [74]:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (4.1.6)$$

где $R = 8,314$ – газовая постоянная, Дж/(моль·°К).

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 308 \cdot 313}{5} \cdot \ln 1,94 = 105,8 \text{ кДж/(моль)}.$$

За кинетический показатель процедуры растворения можно взять зависимость относительного содержания нерастворившегося вещества ω от безразмерной продолжительности $x = \tau/\tau_{\text{п}}$, где $\tau_{\text{п}}$ – время полного растворения, при постоянных концентрациях C и температуре T . Данная зависимость: $\omega = f(x)$ именуется кинетическим функционалом.

В случае, когда растворение наблюдается при постоянной доле активного реагента, τ соответствует продолжительности полного растворения $\tau = \tau_{\text{п}}$. При переменной доле τ связана с $\tau_{\text{п}}$ уравнением:

$$\tau = \frac{f(T_{\text{п}})}{f(T)f(C)} \int_0^{\tau_{\text{п}}} \varphi(C_{\text{п}}) d\tau_{\text{п}}. \quad (4.1.7)$$

Для выявления $\tau_{\text{п}}$ при заданных T_0 и C_0 достаточно соотношении (4.1.7)

$f(T_0)$ заменить $f(C)$ на $f(T)$ и $\varphi(C_0)$:

$$\tau_0 = \frac{f(T_{\Pi})}{f(T_0) \varphi(C_0)} \int_0^{\tau_{\Pi}} \varphi(C_{\Pi}) d\tau_{\Pi}. \quad (4.1.8)$$

При этом резонно применить для нахождения τ_0 тот же периодический эксперимент при $T_0 = T_{\Pi}$ и упростить соотношение (4.1.8):

$$\tau_0 = \frac{1}{\varphi(C_0)} \int_0^{\tau_{\Pi}} \varphi(C_{\Pi}) d\tau_{\Pi}. \quad (4.1.9)$$

Включенный в (4.1.7) и (4.1.8) диапазон соответствует площади под кривой $\varphi(C_{\Pi})$, и с целью его нахождения применим любой из существующих способов. Итак, данные такого опыта, осуществленного при варьируемом содержании активного реагента C_{Π} , дают возможность просто найти длительность полного растворения τ_0 при неизменных C_0 и T_0 . Для трансформации к иным величинам концентрации и T приемлемо применить формулу, полученную из (4.1.7) и (4.1.8).

$$\tau = \frac{f(T_{\Pi})\varphi(C_0)}{f(T)\varphi(C)}. \quad (4.1.10)$$

При условии, что $f(T) = e^{-\frac{E_a}{RT}}$ и $\varphi(C) = C^{\alpha}$:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0 \cdot T_1} \right)} \left[\frac{C_0}{C} \right]^{\alpha}. \quad (4.1.11)$$

В итоге, определив величину энергии активации E_a , порядок реакции α и τ_0 при заданных C_0 и T_0 по (4.1.11) можно найти длительность полного растворения τ при произвольных C и T .

4.2 Изучение и анализ кинетической закономерности процесса конвективного концентрирования гексанового раствора парафина

С целью выявления рациональных режимов концентрирования ГРП при конвективном энергоподводе целесообразно выбрать параметры, которые дадут возможность, кроме осуществления отведения гексана с токсичными субстанциями из ГРП, еще и простое конструктивное исполнение аппарата, а также обеспечить снижение длительности операции. Причем для выбора адаптации к объекту анализа и решения модели тепломасоопереноса с учетом тепломасообмена на границе фазового контакта, а также выявления механизма отведения токсичных субстанций совместно с растворителем при концентрировании ГРП очевидна целесообразность изучения кинетики обозначенной операции.

К способам исследования кинетических закономерностей можно причислить аналитические, эмпирические и промежуточные [5, 22, 100, 119]. В нашем случае концентрирования раствора применяли вероятностно-статистические способы при составлении плана опытной серии и математической обработки ее результатов при ограничениях технологического и временного характера.

Схематично экспериментальный стенд для концентрирования ГРП показан на рисунке 4.2.1.

Данный стенд дает возможность регулировать режим (T теплового агента и интенсивность его движения) в заданных пределах. T лимитируется 70°C , поскольку при превышении этого порога вероятно закипание ГРП, интенсивность движения лимитируется $0,5$ м/с, поскольку при превышении данного порога возможны деструкция поверхности образца унос ГРП.

Поскольку при выведении гексана из тонкого слоя на упаковочной пленке выявить долю растворителя в жидкой среде по объему слоя практически осуществит затруднительно. По этой причине возникает необходимость математической аппроксимации кривых в форме зависимости усредненной по толщине слоя доли растворителя в ГРП от продолжительности концентрирования.

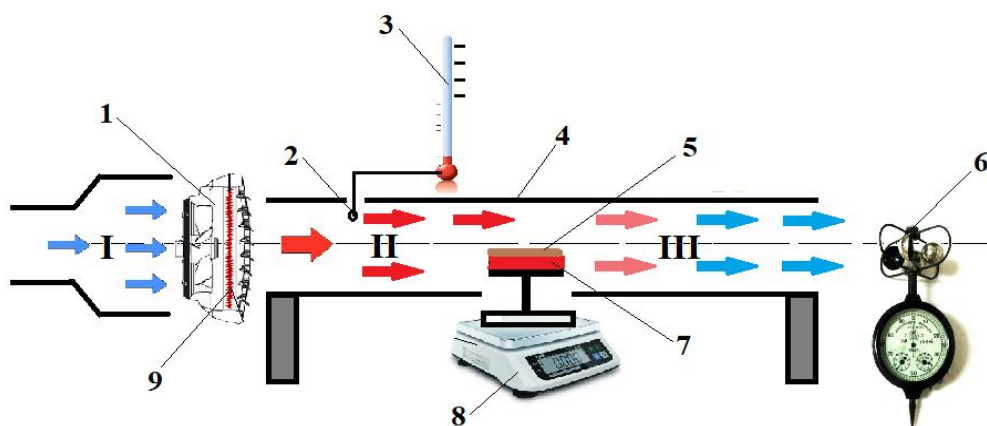


Рисунок 4.2.1 – Принципиальная схема конвективной опытной установки: I – потоки холодного воздуха; II – поток теплоносителя с заданной температурой и скоростью; III – поток отработанного теплоносителя; 1. – вентилятор; 2. – температурный датчик; 3. – термомпара; 4. – корпус установки; 5. – объект сушки; 6. – электронный анемометр; 7. – пленочная основа; 8. – весы; 9 – калорифер

К параметрам, воздействующим на интенсивность протекания операции от исходного относительного содержания растворителя в ГРП $C_{г.н.}$ (кг/кг) до итогового $C_{г.к.}$ (кг/кг), причислены T пленки без покрытия T_m ($^{\circ}\text{K}$) и высота исходного покрытия h_p (м). К постоянным факторам причислены заданная T теплового агента $T_{с.а.}$ ($^{\circ}\text{K}$), интенсивность его движения $v_{с.а.}$ (м/с) и направленность. Величины переменный показателей, определяющих кинетику концентрирования объекта исследования сведены в таблице 4.2.1, а не варьируемых в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.1 –Влияющие на процесс концентрирования гексанового раствора параметры

| $C_{г.н.}$, кг/кг | T_m , $^{\circ}\text{C}$ | h_p , м | $C_{г.к.}$, кг/кг |
|--------------------|----------------------------|-----------|--------------------|
| 0,91 | 40 | 0,0005 | 0 |
| | 60 | 0,001 | |
| | 70 | 0,0015 | |

Таблица 4.2.2 – Постоянные параметры при концентрировании объекта исследования факторы

| $C_{г.н.}$, кг/кг | $T_{с.а.}$, $^{\circ}\text{C}$ | $v_{с.а.}$, м/с | $C_{г.к.}$, кг/кг |
|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| 0,91 | 70 | 0,5 | 0 |

В процессе осуществления опытов по выявлению кинетических закономерностей обозначенной процедуры резонно определиться с удельным выходом го-

товой продукции Y , кг/(м²·ч), который рассчитывается, как:

$$Y = \frac{M}{\tau \cdot S}, \quad (4.2.1)$$

где M – масса исходного ГРП, кг; τ – время протекания процедуры, час; S – площадь поверхности пленки без покрытия, (м²).

В итоге проведенной опытной серии (приложение Ц, табл. 4.2.3) получены кривые концентрирования гексановой композиции, которые частично, для примера, показаны на рисунке 4.2.2.

Таблица 4.2.3 – Данные по экспериментальному исследованию процесса концентрирования

| $T_M, ^\circ\text{C}$ | $T_{с.а.}, ^\circ\text{C} / v_{с.а.}, \text{м/с}$ | $h_M, \text{м}$ | $\tau, \text{с}$ | $Y, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ |
|---------------------------------|---|---|------------------|--|
| 40 | 70 / 0,5 | 0,0005 | 165 | 7,08 |
| 40 | 70 / 0,5 | 0,001 | 275 | 8,49 |
| 40 | 70 / 0,5 | 0,0015 | 380 | 9,22 |
| 60 | 70 / 0,5 | 0,0005 | 155 | 7,54 |
| 60 | 70 / 0,5 | 0,001 | 260 | 8,98 |
| 60 | 70 / 0,5 | 0,0015 | 340 | 10,31 |
| 70 | 70 / 0,5 | 0,0005 | 150 | 7,78 |
| 70 | 70 / 0,5 | 0,001 | 250 | 9,34 |
| 70 | 70 / 0,5 | 0,0015 | 320 | 10,95 |
| Дополнительные сведения: | | площадь подложки $S=0,0025 \text{ м}^2$, плотность раствора $\rho=649 \text{ кг/м}^3$. | | |

Экспериментальные исследования показали, что Y при $h_M = 0,0005$ м сравнительно мал, а при $h_M = 0,0015$ м – выше, даже с учетом большей длительности концентрирования, причем T_M , которая поднималась от 40 до 70°С, малозаметно воздействовала на τ , примерно на 6...9%, что по-видимому обусловлено падением скорости снижения T ГРП, по причине отведения от него растворителя.

Опираясь на расчетные процедуры (табл. 4.2.3) выявлена зависимость Y от T_M (°К) и h_p (м) (4.2.2):

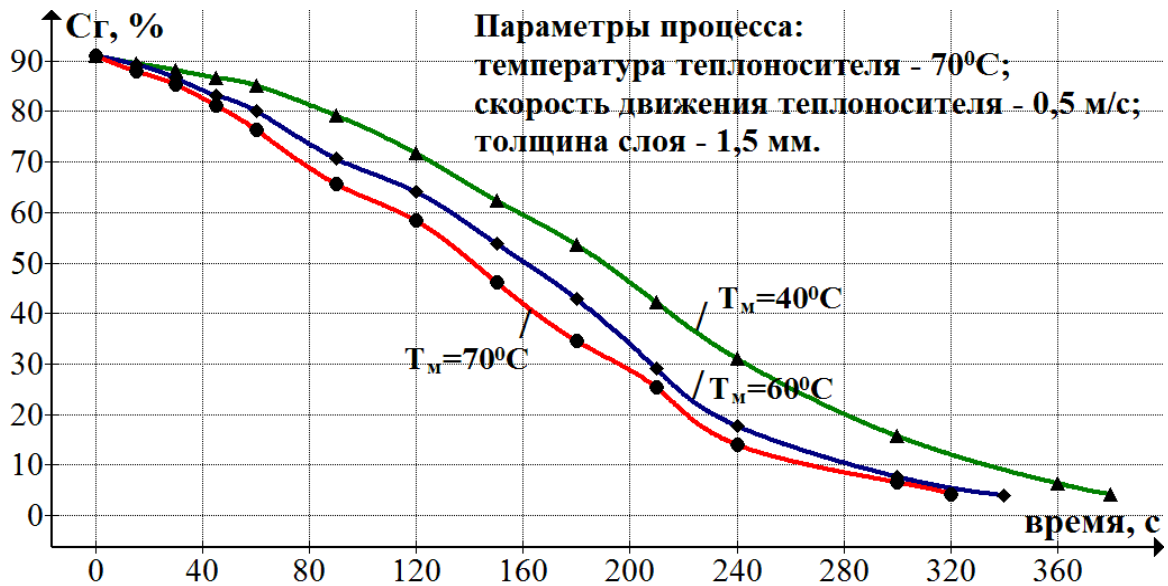
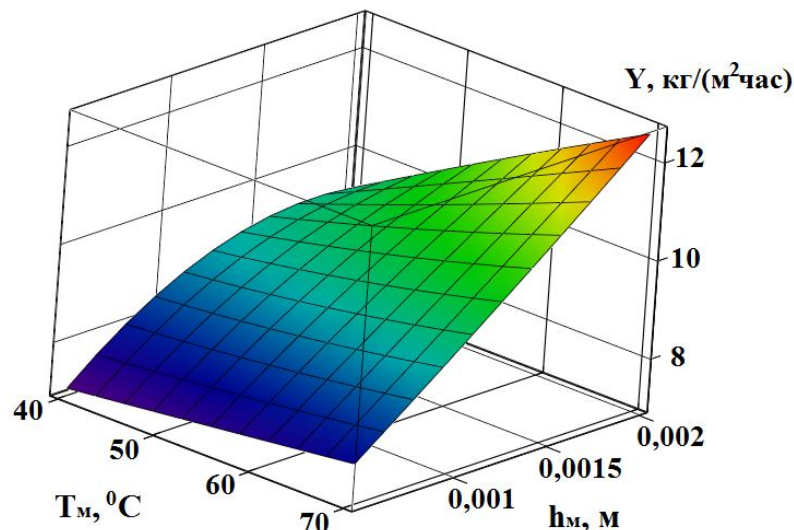


Рисунок 4.2.2 – Кривые концентрирования ГРП

$$Y = (-833,333T_m^2 + 1,403 \cdot 10^5 T_m - 5,64 \cdot 10^6)h_m^2 + (1,95T_m^2 - 277,5T_m + 1,284 \cdot 10^4)h_m + (-7,333 \cdot 10^{-4}T_m^2 + 0,123T_m + 1,23), \quad (4.2.2)$$

где T_m – температура пленочной основы, °C; h_m – толщина слоя раствора, м.

На рисунке 4.2.3. показано графическое описание зависимости 4.2.2, из которой видно, что рост как T пленки без покрытия, так и высоты нанесенного ГРП до заданного уровня в рамках технологических лимитов приводит к росту Y .

Рисунок 4.2.3 – Поле Y при концентрировании ГРП

Анализируя полученные результаты можно заключить, что повышение начальной T пленки без покрытия, даже с учетом малозаметного роста Y , не имеет резона, что обусловлено тем фактом, что при T более 70°C на поверхности пленки, по причине малой T кипения растворителя ($68,73^\circ\text{C}$, табл. 3.1.2), возможно закипание ГРП, что отрицательно скажется на качестве парафинирования упаковки его водоотталкивающей способности. В варианте изменения толщины слоя раствора надо принимать во внимание то, что ее повышение обуславливает, как увеличение итоговой массы ПП, так и рост длительности процедуры парафинирования.

В итоге принята оптимальная толщина ГРП на пленке в 1,5 мм, при этом конечная толщина парафинизированного пленочного материала повышается на 0,1...0,15 мм при $Y = 10,95 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а τ до отведения растворителя в полной мере составит 5,5 минут. В варианте снижения высоты, в частности до 1 мм длительность процедуры падает до 4-х минут, что определяет снижение габаритов установки, в частности, протяженность конвейера и уменьшение гидрофобности готовой упаковки.

Итак, осуществив комплекс экспериментов на опытной установке (табл. 4.2.3), выявлена ориентировочная длительность концентрирования ГРП при исходной высоте его слоя в 1,5 мм, которая равна 5,5 минут (рис. 4.2.2), причем на поверхности упаковки формируется прослойка очищенного ПП, высота которой обеспечивает присутствие у готовой пленки водоотталкивающей способности.

Для упрощения аппроксимации кривых, показанных на рисунке 4.2.2, и кинетических зависимостей $\frac{d(1-C_r)}{d\tau} = f(1 - C_r)$ описаны обратные закономерности $\tau = f(C_{\text{п}})$, где $C_{\text{п}} = 1 - C_r$ – концентрация парафина в растворе, показанные на рисунке 4.2.4.

Закономерности концентрирования (рис. 4.2.4) математически описаны полиномом с ошибкой ниже 2,5%, как.

$$T_{\text{м}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}:$$

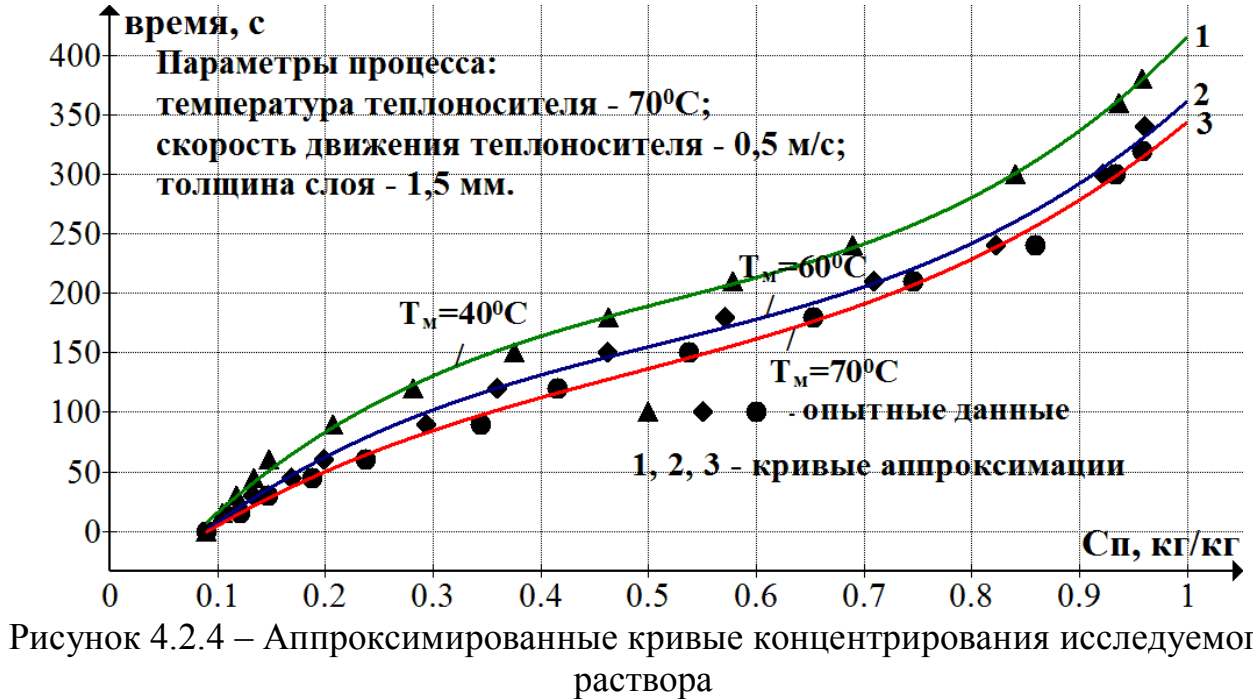
$$\tau = 1030,1C_{\text{п}}^3 - 1630,13C_{\text{п}}^2 + 1093,71C_{\text{п}} - 78,933. \quad (4.2.3)$$

$$T_{\text{м}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}:$$

$$\tau = 810,73C_{\Pi}^3 - 1250,68C_{\Pi}^2 + 868,88C_{\Pi} - 68,24. \quad (4.2.4)$$

$$T_M = 70 \text{ } ^\circ\text{C:}$$

$$\tau = 634,23C_{\Pi}^3 - 922,34C_{\Pi}^2 + 687,12C_{\Pi} - 55,76. \quad (4.2.5)$$



В выражениях 4.2.3...5 τ – время протекания операции, с; C_{Π} – массовая доля ПП в ГРП, кг/кг.

При дифференцировании $\tau = f(C_{\Pi})$ по C_{Π} , получаем $\frac{d\tau}{dC_{\Pi}} = f(C_{\Pi})$ и впоследствии после преобразования получаем кинетические закономерности концентрирования ГРП: $\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = 1/f(C_{\Pi})$. Данные закономерности показаны на рисунке 4.2.5.

Ниже представлены $\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = 1/f(C_{\Pi})$ для 3-х вариантов осуществления операции.

$$T_M = 40 \text{ } ^\circ\text{C:}$$

$$\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = \frac{1}{3090,3C_{\Pi}^2 - 3260,26C_{\Pi} + 1093,71}. \quad (4.2.6)$$

$$T_M = 60 \text{ } ^\circ\text{C:}$$

$$\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = \frac{1}{2432,19C_{\Pi}^2 - 2501,36C_{\Pi} + 868,88}. \quad (4.2.7)$$

$$T_M = 70^{\circ}\text{C}:$$

$$\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = \frac{1}{1902,69C_{\Pi}^2 - 1844,68C_{\Pi} + 687,12}. \quad (4.2.8)$$

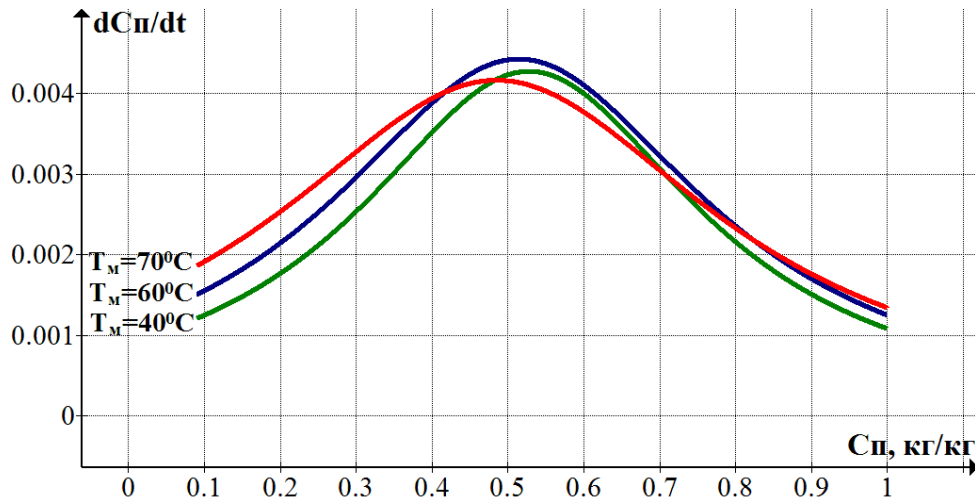


Рисунок 4.2.5 – Кривые скорости концентрирования исследуемого раствора

Из полученных данных видно, что на кривой наблюдаются две характерных зоны.

Известно, к параметрам, обуславливающим интенсивность концентрирования, кроме долей контактирующих фаз при диффузионных гомогенных процедурах, каковой и является растворение, можно причислить T данного контакта. По истечении определенного временного промежутка интенсивность растворения варьируется, поскольку варьируются доли контактирующих субстанций (см. рис. 4.1.3), кроме того, из полученных данных вытекает то, что процедура растворения ПП в н-гексане при T более 35°C , наблюдается в диффузионном ареале ($n < 1$) и, по этой причине лишь при поднятии T растворителя может расти скорости диффузии при растворении и физико-химического взаимодействия фаз. Следовательно, при обратном процессе отведения растворителя из ГРП, T тоже служит важным показателем, кроме долей контактирующих фаз, которые варьируются при концентрировании от 0,09 кг/кг до единицы.

Отталкиваясь от вышесказанного, можно отметить, что на первой стадии

наблюдается рост скорости концентрирования до пика (рис. 4.2.5), в котором T РГП при контакте с тепловым агентом поднимается до 68°C , приближаясь к T кипения растворителя. Но в процессе отведения растворителя варьируется начальные доли компонентов РГП, что негативно воздействует на рост скорости процедуры и, кроме того, парообразование из растворителя способствует падению T РГП, даже с учетом торможения пленочной основой, что определяет наличие второго этапа (рис. 4.2.5), на котором интенсивность концентрирования падает до минимальной отметки.

Примем во внимание тот факт, что специфические особенности ГРП влияют не только на механизм процедуры концентрирования ГРП, но и на скорость продвижения фронта T в нем, что обуславливает поиск оригинальных путей моделированию операции отведения растворителя и вместе с ним токсичного бенз- α -пирена.

4.3 Определение удельной теплоты испарения гексанового раствора

При решении модели отведения n -гексана в комплексе с бенз- α -пиреном из РГП, резонно определить значение удельной тепловой энергии образования и конденсации паровой фазы растворителя r , (Дж/кг) при изменении условий проведения процедуры, т.к. зависимость $r = f(C_{\text{п}}, T)$ включена в дифференциальное соотношение переноса тепла [5, 6, 8].

За удельную теплоту образования паров и их конденсации принимают физический параметр, обуславливающий количество тепловой энергии, затрачиваемой на трансформацию единичной массы жидкой среды в пар, при данной температуре жидкости и без её изменения (температуры) в процессе испарения. Соответственно она равна удельной теплоте конденсации единичной массы пара в

жидкость [116].

Данные по r при определенных T получены эмпирически на калориметрическом стенде, показанном на рисунке 4.3.1, которой служит модификацией уже описанного ранее стенда (рис. 3.2.5), причем такое техническое исполнение стенда имеет ряд позитивных сторон по отношению к иным исполнениям [49, 51, 66, 110], а именно: упрощенную конструкцию, оперативную смену навесок и сравнительно малую погрешность замеров ТФХ.

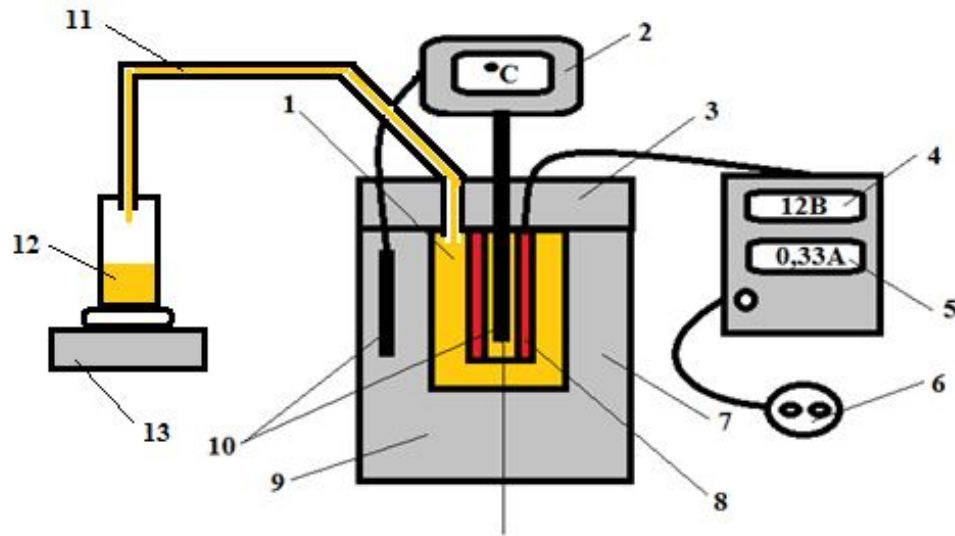


Рисунок 4.3.1 – Схема опытного стенда для нахождения r : 1 – исследуемый жидкий материал; 2 – дисплей термодатчика; 3 – крышка калориметра; 4 – вольтметр; 5 – амперметр; 6 – источник питания; 7 – калориметр (термос); 8 – электронагреватель; 9 – теплоизоляционный материал; 10 – термопары; 11 – канал для отвода конденсата; 12 – конденсат; 13 – электронные весы

Нахождение r опирается на замер количества поступающего тепла, нужного для парообразования, и определении массы конденсата. Тепловая энергия, отданная кипящей жидкой среде нагревательными элементами, частично теряется и определяется, как:

$$UI\tau = mr + Q_{nom}, \quad (4.3.1)$$

где U – разность электропотенциалов, В; I – сила тока, А; τ – продолжительность, с; m – масса конденсата, кг; r – в Дж/кг; Q_{nom} – теплопотери, Дж.

Теплопотери по закономерности Ньютона пропорциональны разнице T жидкой и внешней сред, а B кипящей жидкой среды, как известно не меняется, по этой причине теплопотери обоих эксперимента примем идентичными. Таким, об-

разом для 1-го варианта:

$$U_1 I_1 \tau = m_1 r + Q_{ном},$$

а для 2-го:

$$U_2 I_2 \tau = m_2 r + Q_{ном}.$$

Отсюда удельная теплота испарения:

$$r = \frac{U_2 I_2 - U_1 I_1}{m_2 - m_1} \tau. \quad (4.3.2)$$

Результаты экспериментов по определению величины r ГРП показаны в таблицах 4.3.1 и 4.3.2 и приложении Ш.

Таблица 4.3.1 – Эмпирические данные для 1-го варианта при заданных U_1 и I_1

| Эксперимент | Напряжение, В | Сила тока, А | Время на нагрев, с | Масса конденсата, г |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 12,106 | 0,341 | 50 | 6,271 |
| 2 | | | | 6,285 |
| 3 | | | | 6,263 |
| 4 | | | | 6,278 |
| 5 | | | | 6,269 |
| Среднее значение | | | | 6,273 |

Таблица 4.3.2 – Эмпирические данные для 1-го варианта при заданных U_2 и I_2

| Эксперимент | Напряжение, В | Сила тока, А | Время на нагрев, с | Масса конденсата, г |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 11,702 | 0,283 | 50 | 6,186 |
| 2 | | | | 6,194 |
| 3 | | | | 6,165 |
| 4 | | | | 6,162 |
| 5 | | | | 6,174 |
| Среднее значение | | | | 6,176 |

Таким образом, r ВГРП при T , близкой к T его кипения (70°C) равна:

$$r = \frac{12,106 \cdot 0,341 - 11,702 \cdot 0,283}{0,006273 - 0,006176} 50 = 420866 \text{ Дж/кг.}$$

Опытные данные можно считать адекватными по причине корреляции с существующими результатами по нахождению r чистого н-гексана при идентичной T (табл. 3.1.1). Относительно выявленной r для узкого диапазона T при отведении растворителя из ГРП, r можно считать неизменной.

Глава 5 Моделирование процесса концентрирования гексанового раствора и практические рекомендации по реализации предлагаемой технологической схемы парафинизации упаковочных материалов

Эмпирический подход к моделированию, в основном, опирается на обобщение, посредством теории физического подобия, что обуславливает существенные погрешности при использовании полученных данных, в частности, недостаточная пригодность выведенных соотношений к применяемым устройствам, отличным от изученных, но даже подобным, но другого типоразмера, а также ограниченный диапазон по нагрузкам и физическим свойствам применяемых пищевых систем. К тому же осуществление опытных серий является длительной и трудозатратной операцией, которую можно исключить при моделировании при частичном использовании необходимых эмпирических данных, что позволяет вывести универсальные зависимости, прогнозировать процессы, эмпирически не изученные. Поэтому для выбора энергоресурсосберегающих технических решений эффективным инструментом является математическое моделирование проводимых процессов, реализуемых в промышленных масштабах [34, 47, 52, 89].

5.1 Адаптация к гексановому раствору и решение модели теплопереноса при его концентрировании для исключения вероятности снижения величины его температуры ниже значения возможной предварительной кристаллизации

Выявление кинетических закономерностей изменения комплекса основных параметров, характеризующих исследуемый раствор во времени его концентри-

рования позволит получить корректную физико-математическую модель тепло-массообменного процесса, а для того чтобы оценить температуру на поверхности пленочной основы в результате ее парафинизации при температуре теплоносителя равной 70°C необходимо ее решить.

Аналитический расчет температур парафинового слоя, получаемого в процессе удаления растворителя из гексанового раствора, можно осуществить путем решения системы уравнений трансфера тепловой энергии и массы в частных производных, что предопределяет значительные трудности, но для упрощения достижения поставленной цели можно ограничиться уравнением переноса тепл, привлекая опытные результаты изучения и описания кинетических закономерностей при отведении н-гексана из концентрируемого объекта [5, 6, 57].

При решении модели трансфера тепла и массы опирались на положения и допущения, принятые в трудах профессора И.Ю. Алексаняна [7]. Где рекомендовано решать аналитическое соотношение для трансфера тепловой энергии в системе с опытным соотношением трансфера массы (5.1.1), посредством способа конечных разностей. Уравнение переноса тепловой энергии в частных производных при одномерном варианте переноса и конвективном ее подводе выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial C_{\Pi}} = \frac{a}{\frac{\partial C_{\Pi}}{\partial \tau}} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{r\rho}{c_V}, \quad (5.1.1)$$

где x – координата толщины слоя наносимого раствора, м; a – температуропроводность раствора, м²/с; $\frac{\partial C_{\Pi}}{\partial \tau}$ – скорость концентрирования, кг/(кг·с) при допущении изотропности структурной организации продукта; r – энергия з фазового превращения и деструкции связи растворителя с растворенным веществом, Дж/кг; ρ – для раствора, кг/м³; c_V – его объемная теплоемкость, Дж/(м³·К).

При решении обозначенного соотношения (5.1.1) при заданных краевых условиях служит функционал $T = f(C_{\Pi}, x)$, причем для упрощения взятия производной величина C_r была заменена концентрацией парафина в растворе C_{Π} , учитывая формулу их связи $C_{\Pi} = 1 - C_r$.

Граничные условия 2-го рода для теплообмена на поверхности гексанового раствора, контактирующего с теплоносителем, связаны зависимостью:

$$\lambda(C_{\text{п}}) \frac{\partial T}{\partial x} = -\alpha(T_{c.a} - T_{\text{м}}), \quad (5.1.2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); $T_{c.a}$ – для теплового агента, °К; $T_{\text{м}}$ – для пленки без покрытия, °К.

Граничные условия при исходной T ГРП $T = 313^{\circ}\text{К}$, приближающейся по экспоненте к $T_{\text{м}}$ °К представим, как:

$$T_{\text{м}} = 353 - e^{5(C_{\text{пнач}} - C_{\text{п}})}, \quad (5.1.3)$$

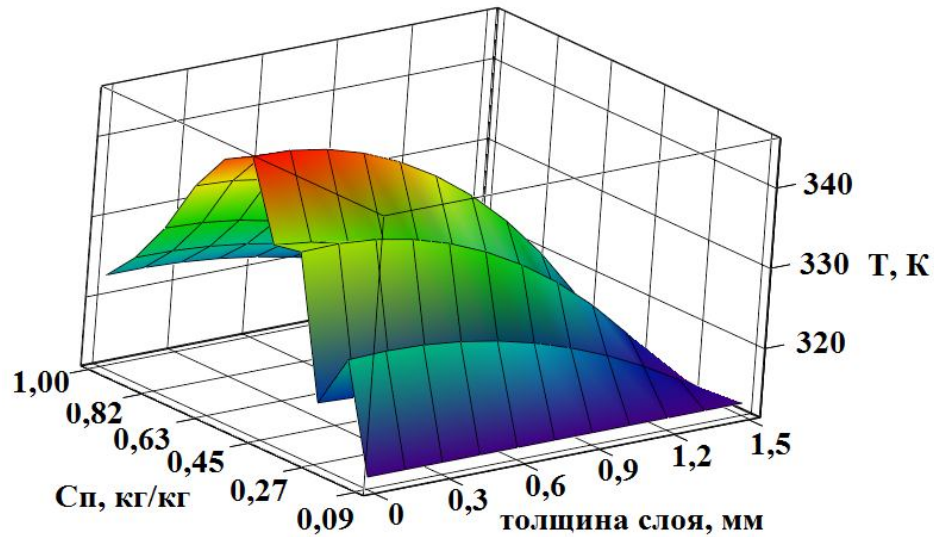
где $T_{\text{пов}}$ – текущая T образца, °К; $C_{\text{пнач}}$ – исходное и $C_{\text{п}}$ – текущее относительное содержание ПП в ГРП, кг/кг.

Полученные ранее результаты после их включения в модель (5.1.1) дают возможность решить ее с приемлемой погрешностью аппроксимации. При решении соотношения (5.1.1) функционалы заданны в рассматриваемом ареале сеточным вектором, а операторы дифференцирования трансформируются в нем в их разностные аналоги [7, 10].

Метод конечных разностей или сеток является одним из наиболее эффективных при решении физико-математических задач [6].

При решении модели привлечен программный аппарат Mathcad Professional (приложение Щ) и в результате определена скорость продвижения фронта T в объеме концентрируемого раствора при увеличении его концентрации, принимая во внимание его контакт с пленочной основой в зависимости от глубины парафинового слоя и всей пленки с покрытием и варьируемой доли ПП.

Полученные результаты представлены на рисунке 5.1.1 для слоя концентрируемого раствора 1,5 мм, с T пленочной основы 40°С .



a

начальная температура раствора

| | | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 313 | 326.09 | 319.18 | 336.45 | 335.79 | 345.28 | 343.43 | 338.58 | 331.77 | 326.58 | 322.87 |
| 313 | 326.25 | 318.94 | 336.56 | 335.23 | 345.12 | 342.89 | 338.3 | 331.54 | 326.5 | 322.86 |
| 313 | 326.08 | 318.6 | 336.16 | 334.24 | 344.34 | 341.74 | 337.54 | 330.92 | 326.15 | 322.62 |
| 313 | 325.58 | 318.14 | 335.26 | 332.81 | 342.94 | 339.98 | 336.3 | 329.9 | 325.53 | 322.15 |
| 313 | 324.74 | 317.58 | 333.83 | 330.95 | 340.92 | 337.6 | 334.6 | 328.48 | 324.65 | 321.44 |
| 313 | 323.56 | 316.92 | 331.87 | 328.67 | 338.25 | 334.63 | 332.43 | 326.66 | 323.5 | 320.5 |
| 313 | 322.04 | 316.17 | 329.34 | 326.02 | 334.9 | 331.09 | 329.76 | 324.47 | 322.09 | 319.33 |
| 313 | 320.16 | 315.34 | 326.22 | 323.04 | 330.79 | 327.05 | 326.55 | 321.94 | 320.37 | 317.96 |
| 313 | 317.93 | 314.46 | 322.45 | 319.79 | 325.84 | 322.59 | 322.75 | 319.12 | 318.33 | 316.4 |
| 313 | 315.34 | 313.53 | 317.98 | 316.35 | 319.93 | 317.83 | 318.26 | 316.1 | 315.89 | 314.72 |
| 313 | 312.37 | 312.6 | 312.74 | 312.84 | 312.9 | 312.93 | 312.96 | 312.97 | 312.98 | 312.99 |

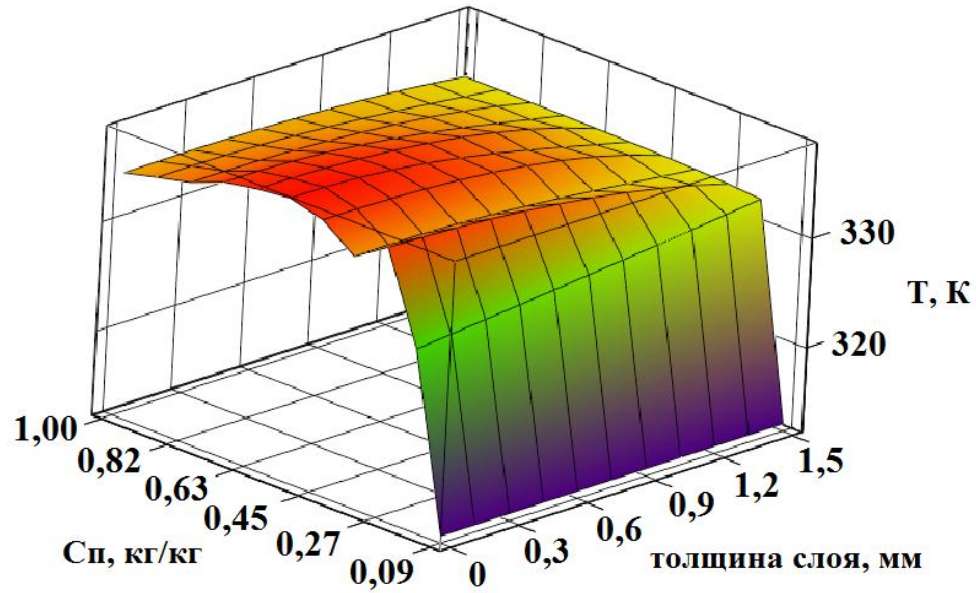
температура пленочной основы, К

б

Рисунок 5.1.1 – Трансформация полей температур в течение процесса концентрирования гексанового раствора, толщиной 1,5 мм и температурой пленочной основы 40°C:

a – графическая интерпретация; *б* – численный результат решения модели

На рисунке 5.1.2 показана скорость продвижения фронта T по высоте слоя и концентрации, варьируемой в течении операции, для слоя концентрируемого раствора 1,5 мм, с температурой пленочной основы 60°C.



a
начальная температура раствора

| | | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 313 | 328.93 | 337.07 | 335.05 | 337.24 | 338.04 | 337.7 | 337.15 | 335.95 | 335.23 | 334.47 |
| 313 | 329.26 | 336.96 | 335.11 | 337.2 | 338.02 | 337.66 | 337.14 | 335.94 | 335.25 | 334.5 |
| 313 | 329.58 | 336.79 | 335.07 | 337.12 | 337.85 | 337.56 | 337.01 | 335.89 | 335.21 | 334.51 |
| 313 | 329.91 | 336.57 | 334.95 | 336.97 | 337.55 | 337.38 | 336.77 | 335.79 | 335.1 | 334.48 |
| 313 | 330.24 | 336.27 | 334.76 | 336.75 | 337.12 | 337.11 | 336.44 | 335.62 | 334.93 | 334.41 |
| 313 | 330.57 | 335.89 | 334.5 | 336.43 | 336.58 | 336.74 | 336.01 | 335.39 | 334.71 | 334.3 |
| 313 | 330.91 | 335.43 | 334.2 | 336.01 | 335.95 | 336.27 | 335.51 | 335.09 | 334.43 | 334.15 |
| 313 | 331.26 | 334.89 | 333.85 | 335.47 | 335.24 | 335.68 | 334.93 | 334.71 | 334.11 | 333.95 |
| 313 | 331.62 | 334.24 | 333.48 | 334.77 | 334.48 | 334.94 | 334.29 | 334.24 | 333.75 | 333.7 |
| 313 | 331.99 | 333.48 | 333.11 | 333.91 | 333.69 | 334.04 | 333.63 | 333.67 | 333.37 | 333.39 |
| 313 | 332.37 | 332.6 | 332.74 | 332.84 | 332.9 | 332.93 | 332.96 | 332.97 | 332.98 | 332.99 |

температура пленочной основы, К

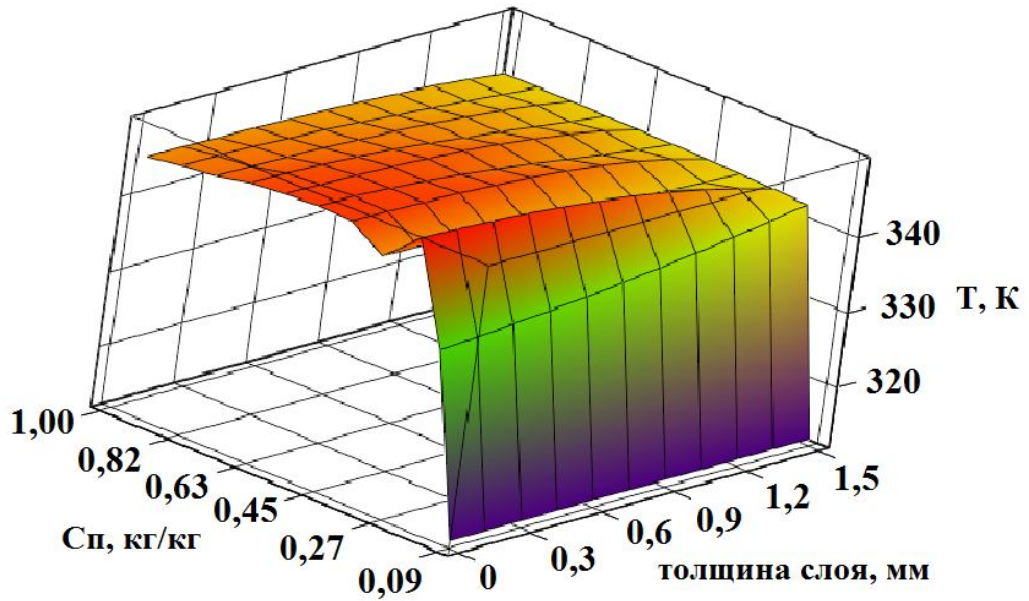
б

Рисунок 5.1.2 – Трансформация полей температур в течение процесса концентрирования гексанового раствора, толщиной 1,5 мм и температурой пленочной основы 60°C:

a – графическая интерпретация; *б* – численный результат решения модели

На рисунке 5.1.3 приведены результаты решения модели для слоя концентрируемого раствора 1,5 мм, с температурой пленочной основы 70°C.

Из полученных трехмерных графиков вытекает то, что при произвольной концентрации парафина в растворе присутствуют перепады T , вследствие инерционности переноса тепловой энергии по объему объекта исследования.



а

начальная температура раствора

| | | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 313 | 336.64 | 349.68 | 345.4 | 348.17 | 348.36 | 348.05 | 347.67 | 346.68 | 346.19 | 345.49 |
| 313 | 336.98 | 349.5 | 345.34 | 348.1 | 348.24 | 347.95 | 347.57 | 346.6 | 346.13 | 345.43 |
| 313 | 337.37 | 349.24 | 345.19 | 347.98 | 347.98 | 347.81 | 347.36 | 346.48 | 345.99 | 345.35 |
| 313 | 337.8 | 348.87 | 344.97 | 347.8 | 347.58 | 347.6 | 347.04 | 346.31 | 345.77 | 345.23 |
| 313 | 338.28 | 348.4 | 344.67 | 347.54 | 347.06 | 347.32 | 346.62 | 346.09 | 345.5 | 345.08 |
| 313 | 338.82 | 347.82 | 344.33 | 347.18 | 346.45 | 346.95 | 346.11 | 345.82 | 345.15 | 344.89 |
| 313 | 339.4 | 347.1 | 343.96 | 346.7 | 345.75 | 346.48 | 345.53 | 345.47 | 344.76 | 344.65 |
| 313 | 340.05 | 346.24 | 343.59 | 346.07 | 345.01 | 345.89 | 344.88 | 345.04 | 344.32 | 344.36 |
| 313 | 340.75 | 345.21 | 343.24 | 345.24 | 344.25 | 345.13 | 344.21 | 344.5 | 343.86 | 344.01 |
| 313 | 341.52 | 344.01 | 342.95 | 344.18 | 343.52 | 344.17 | 343.55 | 343.83 | 343.4 | 343.56 |
| 313 | 342.37 | 342.6 | 342.74 | 342.84 | 342.9 | 342.93 | 342.96 | 342.97 | 342.98 | 342.99 |

б

температура пленочной основы, К

Рисунок 5.1.3 – Трансформация полей температур в течение процесса концентрирования гексанового раствора, толщиной 1,5 мм и температурой пленочной основы 70°C:

а – графическая интерпретация; *б* – численный результат решения модели

Анализ результатов решения математической модели конвекционного концентрирования гексанового раствора показал, что наиболее рационален 2-ой вариант, при котором температура пленочной основы предварительно нагрета до 60°C. Более наглядно это видно на рисунке 5.1.4.

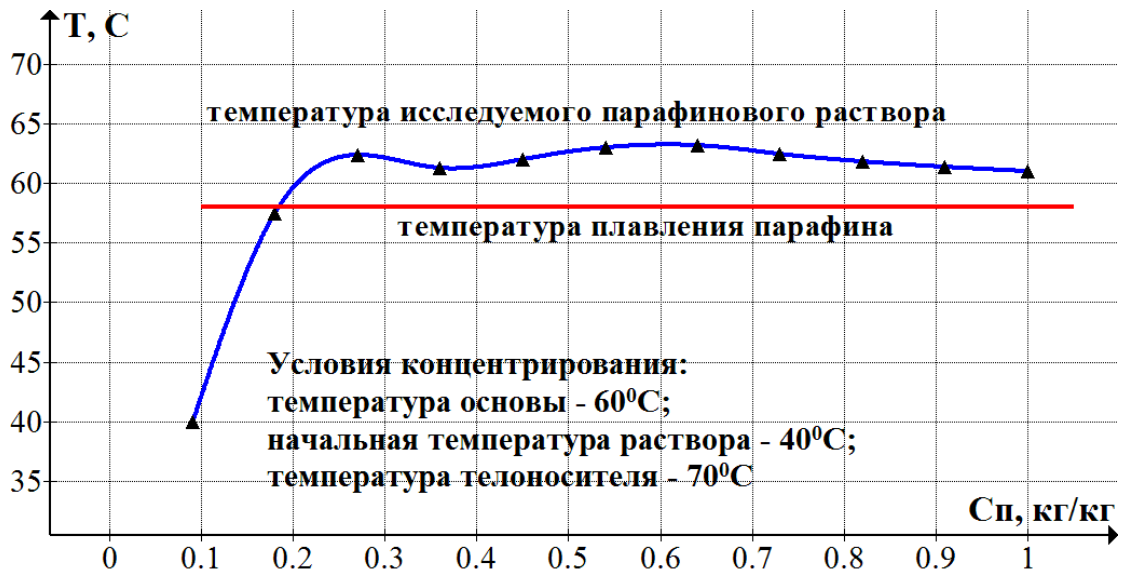


Рисунок 5.1.4 – Изменение температуры гексанового раствора в течение процесса его концентрирования, толщиной 1,5 мм и температурой пленочной основы 60°C

Из рисунка 5.1.4 вытекает то, что дисперсия среднеобъемной T в течение всей операции находится в заданных пределах T 60...65°C для сохранности ПП в расплавленном виде. Отсюда вытекает то, что рекомендованные температурные режимы могут успешно использоваться в инженерной практике.

5.2 Практические рекомендации по техническому обеспечению оптимальных условий нанесения парафина на пектиносодержащий упаковочный материал

Учитывая все вышеописанное, а также на основе анализа конструкций установок, предназначенных для парафинизации различных пищевых упаковочных материалов, результатов авторского теоретического и опытного изучения, была разработана конвейерная установка для изготовления гидрофобных пектиносодержащих пленок с рациональными потребительскими показателями при падении энергоемкости операции. Отметим, что рекомендуемый агрегат непрерывного

действия (рис. 5.2.1), с учетом конструктивного исполнения, может применяться не только для концентрирования ГРП на пектиносодержащей пленочной структуре, как основе влагостойкого покрытия, но и для парафинизации подобных упаковочных материалов.

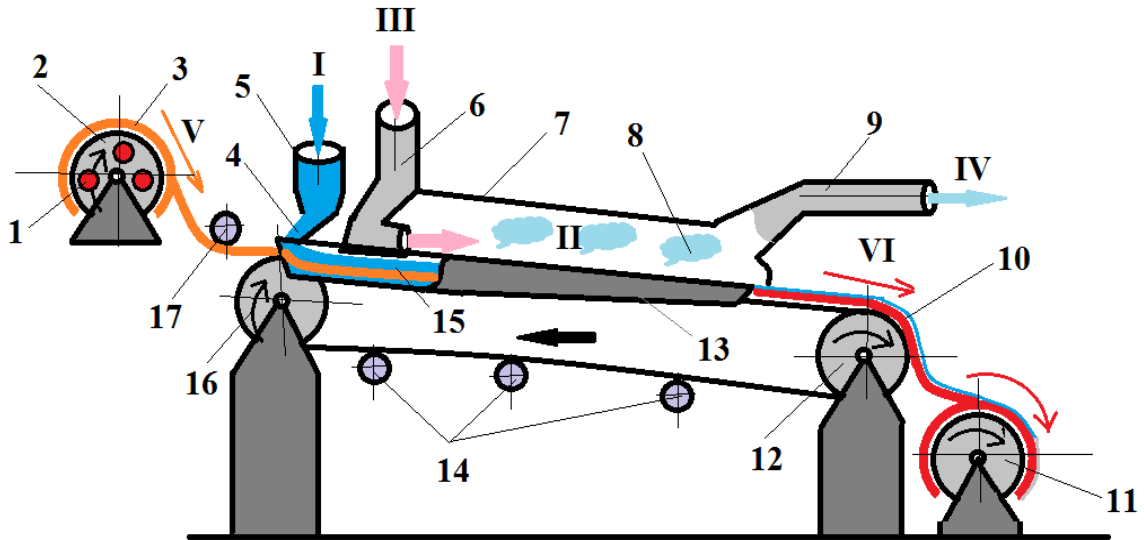


Рисунок 5.2.1 – Схема предлагаемой установки для парафинизации съедобных покрытий: 1 – нагреватель; 2 – барабан-накопитель для исходной съедобной пленки; 3 – съедобная пленка; 4 – растворенный в н-гексане парафин; 5 – приемный бункер для раствора; 6 – подвод теплоносителя; 7 – рабочая камера; 8 – растворитель в газовой фазе; 9 – воздухоотвод; 10 – гидрофобный готовый материал; 11 – барабан-накопитель готового изделия; 12, 16 – барабаны конвейера с лентой; 13 – рабочая ванна для раствора; 14, 17 – дополнительные ролики конвейера; 15 – пленочная основа в растворе
 I – подвод раствора для парафинизации; II – отвод удаленного растворителя с токсичными веществами; III – подвод теплоносителя; IV – отвод отработанного теплоносителя; V – подвод пленочной основы для парафинизации; VI – отвод готового гидрофобного покрытия

Устройство, представленное на рисунке 5.2.1, работает следующим образом. Пектиносодержащий пленочный материал 3, который является основой для получения гидрофобного покрытия, предварительно нагревается до температуры 60°C , снабженным внутри барабана-накопителя 2 специальным тепловым устройством 1, работающим за счет электрического подвода энергии. Нагретая таким образом пленочная основа подается на ленточный конвейер со стороны барабана 16, в том числе и при помощи дополнительного ролика 17, в зону ее обработки гексановым раствором, находящимся в приемном бункере 5 и имеющим темпера-

туру 40°C.

Процедура обработки пленочной основы гексановым раствором осуществляется в специальной ванне 13, расположенной на одном уровне с лентой конвейера, имеющая спереди вырез для беспрепятственного движения ленты вдоль своего днища, при этом сзади бортик отсутствует, т.к. при прохождении этой границы растворитель вместе со всеми токсичными компонентами с поверхности пленки будет удален. Ванна 13 и ленточный конвейер имеет некоторый угол наклона, позволяющий раствору за счет гравитационных сил распределиться по всей поверхности пленочной основы на заданную высоту, т.е. через специальное регулируемое устройство подачи раствора на пектиносодержащий материал парафиновая жидкость 4 наливается поверх пленочной основы до заданного уровня. При этом скорость движения ленты регулируется таким образом, чтобы опережение движения жидкости поверх пленочной основы было минимальным, практически равным нулю. Над ванной расположена рабочая камера 7, внутри которой реализуется процесс конвективного концентрирования гексанового раствора 4, эффективность которого регулируется подачей теплоносителя, посредством вентилятора и калорифера в узле его подвода 6, имеющего заданную температуру 70°C и скорость движения 0,5 м/с. Отработанный теплоноситель вместе с парами растворителя 8, имеющими в своем составе токсичные компоненты, выводится из рабочей камеры по воздухоотводу 9. Отведенный теплоноситель очищается от токсичных паров, которые также подлежат разделению на н-гексан и остальные составные компоненты, часть из которых подвергаются утилизации. В итоге на поверхности исходной пектиносодержащей пленочной структуры формируется парафиновый слой, делая ее гидрофобной 10.

Готовый продукт в виде парафинизированного пленочного материала 10 с заданной влагостойкостью и конечной толщиной снимается с ленты транспортера барабаном-накопителем 11, первый слой пленки на который устанавливается вручную. Следует отметить, что данную установку можно сделать двух ярусной, т.е. если технологически необходимо провести парафинизацию по обеим сторонам пленочного материала, готовый продукт на втором ярусе подвергается по-

вторной обработке, но с другой стороны.

Применение предложенной конструкции для парафинизации различных съедобных пленочных покрытий, имеющих слабую влагостойкость, позволит эффективно проводить этот процесс, т.к. нет необходимости использовать в технологии пищевой парафин, стоимость которого по сравнению с техническим гораздо выше, к тому же его получение требует использования сложных технологических решений. Применение же технического парафина в предложенной технологии не приводит к снятию статуса «пищевая» для получаемого влагостойкого покрытия, т.к., во-первых, все токсичные вещества удаляются с поверхности пленки вместе с растворителем, а во-вторых, проведенная экспертиза конечного гидрофобного продукта подтвердила отсутствие в нем токсичных включений, исключая его применение в пищевой промышленности. К тому же влажность пленочной пектиносодержащей основы влагостойкого упаковочного материала не превышает 20%, что дает возможность сохранять его долгий срок и реализовывать в ряде пищевых технологий.

Диссертация теоретически и эмпирически определяет то, что по отношению к иным существующим технико-технологическим решениям по получению пищевой упаковки с применением ПП, рекомендуемый подход обладает рядом позитивных сторон:

– в данном исследовании предлагается использовать в качестве пленочной основы пектиносодержащую структуру, полученную из арбузов, в основном некондиционных, которые в большом объеме остаются на полях и не подвергаются утилизации;

– в реализуемой технологии предусматривается использование дешевого технического парафина, полученного из АСПО, с 85...95% долей ПП, которые накапливаются на внутренних поверхностях нефтепроводов и препятствуют добыче и перевозке высокопарафинистого нефтяного сырья;

– в реализуемой технологии не предусмотрены энергоемкие операции по очистке технического парафина от токсичных веществ, а предлагается оригинальный подход, применив который в процессе непрерывной парафинизации, поверх

пленочной основы формируется очищенный от вредных включений парафиновый слой;

– данное устройство имеет сравнительно простое конструктивное исполнение, позволяющее реализовать рациональные «бережные» режимы парафинизации, обуславливающие хорошие качественные показатели готовой продукции, в частности, привлекательный внешний вид, прочность пленочного упаковочного материала и заданную влагостойкость.

Таким образом, положительный эффект от внедрения в производственную практику разработанных технических устройств (термогидроциклон и парафинизатор), заключается в эффективном проведении исследуемых процессов, причем как с технической, так и с экономической точек зрения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлена оценка современного состояния теории и техники в технологии парафинизации биоразлагаемых пленочных структур для нужд пищевой промышленности;

2. Обоснована необходимость совершенствования реализуемых процессов при выработке технического парафина из асфальто-смоло-парафиновых отложений, определены рациональные режимные параметры их проведения и представлены оригинальные технические решения по их аппаратурному оформлению;

Технические показатели проектируемого производственного депарафинизатора:

- проектное поступление сырьевых материалов – 648 т/час;
- средняя доля ПП в сырьевом материале – 6%;
- проектное давление – 1,5 мПа;
- гидродинамический размер частиц – 0,5 мм/с;
- плотность нефтяного сырья – 785 кг/м³;
- плотность технического ПП в твердом состоянии – 880 кг/м³;
- его плотность в жидком состоянии – 811 кг/м³;
- интервал T при плавления ПП – 54...58°C;
- температура охлаждения в камере депарафинизатора циклонного типа – 18°C;
- температура теплоносителя при плавлении полученного технического парафина – 70°C.

3. Обоснован выбор н-гексана, как эффективного растворителя для полученного парафинового продукта, определен комплекс теплофизических характеристик полученного раствора, и параметры теплообмена на границе раздела фаз в технологических рамках процесса его конвективного концентрирования;

4. Исследованы и проанализированы кинетические закономерности про-

цессов растворения парафина в выбранном растворителе и конвективного концентрирования полученного раствора, а также определена величина удельной теплоты испарения удаляемой из раствора токсичной композиции;

Рациональные условия проведения процесса растворения технического парафина в n-гексане:

- массовое соотношение измельченного технического парафина и растворителя 1:10;
- температура растворителя – 40°C;
- максимально возможный размер измельченного парафина в любом направлении не более 10 мм;
- продолжительность процесса – не более 3-х минут.

Рациональные условия проведения процесса конвективного концентрирования полученного гексанового раствора:

- температура теплоносителя – 70°C;
- скорость теплоносителя – 0,5°м/с;
- температура раствора – 40°C;
- температура пленочной основы – 60°C;
- высота слоя раствора над пленочной основой – 1,5 мм;
- начальная концентрация парафина в растворе – 0,09 кг/кг;
- конечная концентрация парафина в растворе – 1,00 кг/кг;
- удельная производительность процесса – 10,31 кг/(м²·час);
- примерное время на концентрирование раствора – 5,5 мин.

5. Адаптирована к полученному раствору и решена математическая модель тепломассопереноса при его концентрировании для исключения вероятности снижения величины его температуры ниже значения возможной предварительной кристаллизации;

6. Даны практические рекомендации по предложенной технологии, а также по конструктивному решению его осуществления.

В качестве заключения хотелось бы отметить, что выявленные закономерности и их математическое описание адекватны опытным результатам, что обу-

словлено статистической оценкой результатов измерений. Методические подходы и конструкторские решения не конфликтуют апробированным методам рационального проектирования и конструирования аппаратного обеспечения рекомендованных процессов режимов их осуществления, причем опытные серии и моделирование изучаемых процессов осуществлялись посредством современных программного обеспечения, приборной техники и оригинальных экспериментальных стендов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСПО – асфальто-смоло-парафиновые отложения;

АСПВ – асфальто-смоло-парафиновые вещества;

ПДН – промысловый нефтяной депарафинизатор;

ПП – парафиновый продукт;

ТЭН – трубчатый электронагреватель;

ТЦГ – термический гидроциклон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство № 540616 СССР, МПК А23В 4/10 (2000.01). Способ хранения мяса и мясопродуктов : № 1873350 : заявл. 12.01.1973 : опубл. 30.12.1976 / М. И. Горяев, Л. А. Игнатова, А. И. Яковлев ; заявитель : институт химических наук АН Казахской ССР, проектно-конструкторско-технологическое бюро министерства мясной и молочной промышленности Киргизской ССР.
2. Авторское свидетельство № 549103 СССР, МПК А01F 25/00 (2000.01). Состав для покрытия фруктов и овощей : № 2130167 : заявл. 05.01.1976 : опубл. 05.03.1977 / В. А. Гудковский, Т. И. Новобранова ; заявитель : казахский научно-исследовательский институт плодоводства и виноградарства.
3. Авторское свидетельство № 971209 СССР, МПК А23В 4/10 (2000.01). Полимерный состав для покрытия мороженой рыбы и рыбопродуктов : № 2994067 : заявл. 13.10.1980 : опубл. 07.11.1982 / Л. П. Зуйкова, Э. И. Изюмова, Г. С. Конокотин, Е. А. Плиско, Г. А. Петропавловский ; заявитель : ордена трудового красного знамени институт высокомолекулярных соединений АН СССР, государственный проектно-конструкторский институт рыбопромыслового флота.
4. Азингер, Ф. Введение в нефтехимию / Ф. Азингер. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 285 с.
5. Алексанян, И. Ю. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование: монография / И. Ю. Алексанян, А. А. Буйнов // Астрахань: АГТУ, 2004. – 380 с.
6. Алексанян, И. Ю. Математические методы численного решения научно-технических задач / И. Ю. Алексанян, Ю. А. Максименко, А. Х.-Х. Нугманов, Л. М. Титова. – Астрахань: АГТУ, 2020. – 148 с.
7. Алексанян, И. Ю. Развитие научных основ процессов высокоинтенсивной сушки продуктов животного и растительного происхождения: специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств»: автореф. дис. ...

доктора техн. наук / И. Ю. Алексанян ; М., 2001. – 52с.

8. Алексанян, И. Ю. Физико-математическая модель процесса комбинированной сушки продуктов в различном агрегатном состоянии и численно-аналитический метод расчета эволюции полей температур, давлений и определения коэффициентов теплопроводности и молярного переноса пара с учетом динамики обезвоживания на основе аппроксимации кривых кинетики сушки / И. Ю. Алексанян // Труды второй Международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТТ-2005». – Москва, 2005. – Т.1. – С. 175-179.

9. Арабов, М. Ш. Оборудования и технологии добычи, подготовки нефти, газа и пластовых вод: учебное пособие / М. Ш. Арабов, З. М. Арабова, М. А. Марышева, Ю. М. Худалиев., под ред. М. Ш. Арабова. Астрахань: Изд-во АГТУ, 2017. – 164 с.

10. Бабалян, Г. А Борьба с отложениями парафина / Г. А. Бабалян // М.: Недра, 1965. – 340 с.

11. Баймухаметов, М. К. Совершенствование технологий борьбы с АСПО в нефтепромысловых системах на месторождениях Башкортостана : специальность 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» : дис. ... канд. техн. наук / М. К. Баймухаметов ; Открытое акционерное общество научно-производственная фирма «Геофизика». – Уфа, 2005. – 137 с.

12. Башаров, М. М. Устройство и расчёт гидроциклонов: учебное пособие / М. М. Башаров, О. А. Сергеева. – Казань: Вестфалика, 2012. – 92с.

13. Бестужев, М. А. Потение парафинов / М. А. Бестужев, А. И. Скобло // Нефтяное хозяйство. – 1930. – №7. – С.99-107.

14. Бокарева, В. Современная упаковка для мясных полуфабрикатов / В. Бокарева // Мясные технологии. – 2019. – № 5(197). – С. 22-28.

15. Ванчаков, М. В. Технология и оборудование переработки макулатуры: учебное пособие / М. В. Ванчаков, А. В. Кулешов, Е. В. Дубовой, Я. В. Казаков. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2017. – 322 с.

16. Васильев, А. С. Методические подходы к выбору упаковочных мате-

риалов для функциональных пищевых продуктов / А. С. Васильев, Ю. В. Суханов, П. О. Щукин // NovaUm.Ru. – 2019. – № 17. – С. 29-31.

17. Вторая индустриализация России. Парафин, свойства, марки, получение и применение : сайт. – URL: <https://xn--80aaaftebbc3auk2aepkhr3ewjpa.xn--p1ai/parafin-svoystva-marki-poluchenie-i-primeneni/> (дата обращения: 17.10.2021).

18. Галонский, П. П. Борьба с парафином при добычи нефти / П. П. Галонский // М.: Гостоптехиздат, 1955. – 152 с.

19. Гексан-н 95% «Ч» : сайт. – URL: <http://www.himmir.ru/catalog/catalog-productsii/solvent/n-geksan.html> (дата обращения: 17.12.2021).

20. Герасимова, Е. В. Разработка методики оценки эффективности и подбор растворителей асфальто-смолистых и парафиновых отложений на нефтепромысловом оборудовании: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Герасимова; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2009. – 133 с.

21. Гидрофобное покрытие для пищевых емкостей позволит извлечь все до последней капли : сайт. – URL: <https://www.gizmonews.ru/2016/08/10/gidrofobnoe-pokrytie-dlya-pishhevyx-emkostejj-razvolit-izvlech-vse-do-poslednej-kapli/> (дата обращения: 24.09.2021).

22. Гинзбург, А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов / А. С. Гинзбург. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 527 с.

23. Гинзбург, А. С. Теплофизические характеристики картофеля, овощей и плодов / А. С. Гинзбург, М. А. Громов. – М.: Агропромиздат, 1987. – 272 с.

24. Гинзбург, А. С. Теплофизические характеристики пищевых продуктов. Справочник / А. С. Гинзбург, М. А. Громов, Г. И. Красовская. – М. Пищевая промышленность, 1980. – 288 с.

25. Горошко, С. А. Влияние ингибиторов парафиноотложений на эффективность транспорта газового конденсата месторождения «Прибрежное»: специальность 02.00.13 «Нефтехимия» : дис. ... канд. хим. наук / С. А. Горошко ; Кубанский государственный технологический университет. – Краснодар, 2003. – 163 с.

26. ГОСТ 23683-89 Парафины нефтяные твердые : сайт. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200008618> (дата обращения: 24.09.2021).
27. Гуськова, И. А. Анализ применения механических методов борьбы с асфальто-смоло-парафиновыми отложениями (АСПО) в ОАО «Татнефть» / И. А. Гуськова, Д. Р. Гильманова // Геология, география и глобальная энергия. – 2010. – №2(37). – С. 160-163.
28. Гуськова, И. А. Разработка технологических решений проблемы формирования органических отложений в условиях эксплуатации техногенно измененных залежей: специальность 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» : дис. ... докт. техн. наук / И. А. Гуськова ; Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти. – Бугульма, 2009. – 314 с.
29. Датхаев, У. М. Современные вопросы производства и применения парафинов как вспомогательных лекарственных веществ / У. М. Датхаев, З. Б. Сакипова, И. А. Абдукаюмов // Вестник Казахского национального медицинского университета. – 2016. – №1. С. 565-567.
30. Девликамов, В. В. Аномальные нефти / В. В. Девликамов, З. А. Хабибуллин, М. М. Кабиров. – М.: Недра, 1975. – 167 с.
31. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / пер. с фр. канд. хим. наук Н. М. Бажина [и др.] ; под ред. д-ра хим. наук В. В. Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
32. Диета Дюкана. Парафиновое масло : сайт. – URL: <https://dukana.ru/parafinovoe-maslo-na-diete-dyukana/> (дата обращения: 17.10.2021).
33. E 905c (Парафин) : сайт. – URL: <http://am-am.su/410-e905s-parafin.html> (дата обращения: 17.10.2021).
34. Закгейм, А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / А. Ю. Закгейм. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
35. Иванов, А. В. Анализ современных представлений о миграции полимерных веществ из упаковки в питьевую воду при хранении и влиянии их на жи-

вые организмы / А. В. Иванов, Н. Х. Давлетова, Е. А. Тафеева // Гигиена и санитария. – 2013. – Т.92, № 2. – С. 25-29.

36. Иванова, И. К. Использование результатов кинетических исследований для оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) / И. К. Иванова, Е. Ю. Шиц // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 3. – С. 345-353.

37. Иванова, И. К. Кинетические исследования процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в гексане и композициях на его основе / И. К. Иванова, Е. Ю. Шиц // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 10. – С. 118-120.

38. Иванова, И. К. Сравнение кинетических параметров растворения в различных углеводородах нефтяных парафинов и промышленных асфальтосмолопарафиновых отложений парафинового типа / И. К. Иванова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11-5. – С. 1028-1031.

39. Измерение массы, объема и плотности: учебное пособие для метрол. техникумов / С. И. Гаузнер, С. С. Кивилис, А. П. Осокина, А. Н. Павловский. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 623 с.

40. Измерение плотности твердых тел пикнометрическим методом : сайт. – URL: [https://works.doklad.ru/view / V3ANngEk73s.html/](https://works.doklad.ru/view/V3ANngEk73s.html/) (дата обращения: 02.12.2021).

41. Ильин, А. Н. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений их свойств / А. Н. Ильин, Ю. М. Полищук, И. Г. Ященко // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2007. – № 2. – С. 28.

42. Исламов, М. К. Разработка и внедрение удалителей асфальто-смолистых и парафиновых отложений на нефтяном оборудовании: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : дис. ... канд. техн. наук / М. К. Исламов; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2005. – 134 с.

43. Испанские ученые создали съедобную упаковку для : сайт. – URL: <https://www.dairynews.ru/news/ispanskie-uchenye-sozdali-sedobnuyu-upakovku-dlya->

.html (дата обращения: 24.09.2021).

44. Каратаева, С. В. Возможные методы и пути утилизации отходов нефтедобывающей отрасли (на примере асфальтосмолопарафинистых отложений) / С. В. Каратаева // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – Т. 13, № 10. – С. 114-120.

45. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А. Г. Касаткин // М.: ООО ТИД Альянс, 2005. – 753 с.

46. Кей, Р. Введение в технологию промышленной сушки / Р. Б. Кей // Минск: Наука и техника, 1983. – 262 с

47. Коган, В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии: учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов / В. Б. Коган. – Ленинград: Химия. Ленингр. отделение, 1977. – 591 с.

48. Красников, В. В. Метод комплексного определения теплофизических характеристик вязких жидких, пастообразных и мелкодисперсных материалов / В. В. Красников, А. С. Панин, В. Д. Скверчак // Известия вузов СССР. Пищевая технология – 1976. – №2. – С. 138.

49. Краткий справочник физико-химических величин / сост.: Н. М. Барон и др.; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 237 с.

50. Кузнецова, Л. С. Съедобная упаковка в мясных технологиях / Л. С. Кузнецова, Н. В. Михеева, Е. В. Казакова // Мясные технологии. – 2007. – №12.

51. Липин, В. А. Физическая химия. Электрохимия: учебное пособие / В. А. Липин, А. И. Смирнова, Т. А. Суставова. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2020. – 95 с.

52. Лыков, А. В. Теория сушки / А. В. Лыков // М.: Энергия, 1968. – 471с.

53. Люшин, С. В. О влиянии скорости потока на интенсивность отложения парафинов в трубах / С. В. Люшин, Н. Н. Репин. – М.: Недра, – 1965. – 340 с.

54. Люшин, С. Ф. Борьба с отложениями парафина при добыче нефти / С.

Ф. Люшин, В. А. Рассказов, Д. М. Шейх-Али, Р. Р. Иксанова, Е. П. Линьков // М.: Гостоптехиздат, – 1961. – 150 с.

55. Мазепа, Б. А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений / Б. А. Мазепа. – М.: Недра, 1972. – 119 с.

56. Мазепа, Б. А. Исследование механической прочности парафиновых отложений / Б.А. Мазепа // Труды ТатНИИ.– 1964. – № 5. – С. 182-186.

57. Максименко, Ю. А. Развитие научно-практических основ и совершенствование процессов сушки растительного сырья в диспергированном состоянии : специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств»: дис. ... докт. техн. наук / Ю. А. Максименко; Астраханский государственный технический университет. – Астрахань, 2016. – 502 с.

58. Мамитов, Д. С. Исследование процесса образования асфальто-смолопарафинистых отложений и разработка конструкции промышленного депарафинизатора нефти / Д. С. Мамитов, Д. Н. Пономарев, Н. Д. Шишкин // 67-я Международная студенческая научно-техническая конференция Астраханского государственного технического университета (17-21 апреля 2017 г.) / Астрахань, 2017.

59. Мамитов, Д. С. Разработка промышленного депарафинизатора для морских нефтедобывающих платформ / Д. С. Мамитов, Н. Д. Шишкин // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа : материалы VII Международной научно-практической конференции (16 сентября 2016 г.) / Астрахань, 2016. – С. 125-129.

60. Мамитов, Д. С. Разработка промышленного депарафинизатора нефти / Д. С. Мамитов, М. А. Марышева, Н. Д. Шишкин // Знание. Опыт. Инновации: сборник тезисов докладов VII научно-технической конференции молодых специалистов и молодых работников (20-24 марта 2017 г.) / Астрахань, 2017. – С. 41–42.

61. Марышева, М. А. Анализ и оценка параметров промышленных депарафинизаторов нефти / М. А. Марышева, Н. Д. Шишкин // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности

экосистем каспийского шельфа: материалы VII Международной научно-практической конференции (16 сентября 2016 г.) / Астрахань, 2016. – С. 155–159.

62. Марышева, М. А. Исследование кинетики растворения технического парафина в гексане и удельной теплоты испарения гексанопарафиновой композиции при получении пищевого парафина / М. А. Марышева, И. Ю. Алексанян, А. Х.Х. Нугманов, Л. М. Титова, Ю. А. Максименко // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. – 2022. – № 1 (51). – С. 12-21.

63. Марышева, М. А. Повышение эффективности способа получения парафина из асфальтосмолопарафиновых отложений и его аппаратурное оформление / М. А. Марышева, А. Х.Х. Нугманов, И. Ю. Алексанян, Н. Д. Шишкин, А. И. Алексанян // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2022. – Т. 8, № 2 (30). – С. 52-76.

64. Марышева, М. А. Теплофизическое обоснование вида растворителя технического парафина и рационального способа конвективного концентрирования полученного раствора с целью создания пищевой парафиновой субстанции / М. А. Марышева, А. Х. Нугманов, И. Ю. Алексанян, Ю. А. Максименко // Тепловые процессы в технике. – 2022. – Т. 14, № 6. – С. 268–275.

65. Минеев, Б. П. Два вида парафина, выпадающего на подземном оборудовании скважин в процессе добычи нефти / Б. П. Минеев, О. В. Болигатова // Нефтепромысловое дело. – 2004. – №12. – С. 41-43.

66. Мищенко, К. П. Практические работы по физической химии: учебное пособие для вузов / К. П. Мищенко, А. М. Пономарева, А. А. Равдель, под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Ленинград: Химия. Ленингр. отделение, 1967. – 347 с.

67. Нагула, М. Н. Защитные покрытия на основе биополимеров для пищевой индустрии / М. Н. Нагула, Л. С. Кузнецова // Пищевая промышленность. – 2009. – №6. – С. 22-24.

68. Непримеров, Н. Н. Экспериментальное исследование некоторых особенностей добычи парафинистой нефти / Н. Н. Непримеров // Казань: Изд-во Ка-

занского университета, 1958. – 150 с.

69. Никулина, М. А Совершенствование процесса инфракрасной сушки пищевой съедобной пленки: специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств» : дис. ... канд. тех. наук: / М. А. Никулина; Университет ИТМО. – СПб., 2019. – 150 с.

70. Нугманов, А. Х.-Х. Исследование теплоёмкости пастообразных пищевых продуктов / А. Х.-Х. Нугманов, В. А. Краснов, Ю. А. Максименко, Е. В. Фоменко // Естественные и технические науки. – 2015. – № 6(84). – С. 487-490.

71. Обзор рынка нефтяных парафинов в России : сайт. – URL: <https://alto-group.ru/otchet/rossija/1927-rynok-parafinov-v-rossii-tekuschaja-situacija-i-prognoz-2019-2023-gg.html> (дата обращения: 13.10.2021).

72. Овчинников, С. В. Конвективный теплообмен. Методики инженерного расчета коэффициента конвективной теплоотдачи / С. В. Овчинников. – Саратов: СГУ имени Н.Г. Чернышевского, 2015. – 48 с.

73. Определение плотности вещества : сайт. – URL: <https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13572/1/1>. Измерение плотности готов к ЭОР(1%2C2) (1).pdf / (дата обращения: 02.12.2021).

74. Определение энергии активации : сайт. – URL: <https://kazedu.com/referat/200958/2> (дата обращения: 02.09.2021).

75. Панин, А. С. Экспресс-метод определения коэффициента теплопроводности пастообразных и мелкодисперсных материалов / А. С. Панин, В. Д. Скверчак // Известия вузов СССР. Пищевая технология. – 1974. – № 1. – С. 140-143.

76. Парафин : сайт. – URL: https://www.fizioterapiya.info/?page_id=387 (дата обращения: 02.12.2021).

77. Парафин и его применение : сайт. – URL: <https://www.livemaster.ru/topic/229509-parafin-i-ego-primenenie> (дата обращения: 24.09.2021).

78. Парафин, свойства, марки, получение и применение : сайт. – URL: <https://allbreakingnews.ru/parafin-svojstva-marki-poluchenie-i-primenenie/> (дата об-

ращения: 13.10.2021).

79. Парафинатор для бумаги и картона П-1050 : сайт. – URL: https://www.equipnet.ru/equip/equip_18272.html (дата обращения: 17.10.2021).

80. Патент № 2115320 Российская Федерация, МПК А22С 13/00 (1995.01). Способ получения пищевой коллагеновой пленки: № 96122364/13 : заявл. 13.11.1996: опубл. 20.07.1998 / Л.В. Новик, Л.А. Рудаков ; заявитель : Акционерное общество «Тара и упаковка»; Лужский завод «Белкозин».

81. Патент № 2165148 Российская Федерация, МПК А23В 4/10 (2000.01); А23В 4/20 (2000.01). Защитный состав для покрытия тушек птицы, или мяса, или мясных продуктов для длительного хранения : № 99118038/13 : заявл. 18.08.1999 : опубл. 20.04.2001 / И. И. Маковеев, М. А. М. Дибирасулаев, Б. В. Кулишев, Е. М. Агарев, О. В. Большаков, Л. А. Соколова, А. А. Букакова ; заявитель : Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности.

82. Патент № 2297151 Российская Федерация, МПК А23В 4/10 (2006.01); А23Р 1/08 (2006.01). Способ формирования защитного покрытия для хранения рыбной продукции : № 2005119909/13 : заявл. 27.06.2005 : опубл. 20.04.2007 / Г. В. Маслова, Л. А. Сподобина, В. Е. Красавцев, Л. А. Нудьга, В. А. Петрова, А. М. Бочек, Е. Ф. Панарин ; заявитель : федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт по развитию и эксплуатации флота «ГИПРОРЫБ-ФЛОТ».

83. Патент № 2342955 Российская Федерация, МПК А61L 15/28 (2006.01); А61L 15/44 (2006.01); А61F 13/15 (2006.01); А23L 1/0524 (2006.01). Способ получения антисептической пленки : № 2007142036/15 : заявл. 13.11.2007 : опубл. 10.01.2009 / З. Н. Хатко, С. Г. Павленко, Л. В. Донченко, А. Н. Шехова, С. Т. Беретарь, Л. В. Карданова ; заявитель : З. Н. Хатко, С. Г. Павленко, Л. В. Донченко.

84. Патент № 2352126 Российская Федерация, МПК А23В 4/10 (2006.01); А23В 4/20 (2006.01). Защитное пленкообразующее покрытие для мяса и мясопродуктов (варианты) : № 2005138826/13 : заявл. 13.12.2005 : опубл. 20.04.2009 / Д. А.

Бараненко, В. С. Колодязная; заявитель : Д. А. Бараненко, В. С. Колодязная.

85. Патент № 2490915 Российская Федерация, МПК А23В 4/10 (2006.01). Способ формирования защитного покрытия для хранения объектов водных биологических ресурсов с использованием модифицированных защитных покрытий : № 2011153245/13 : заявл. 27.12.2011 : опубл. 27.08.2013 / М. В. Евтушенко, О. В. Бредихина ; заявитель : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств».

86. Патент № 2520079 Российская Федерация, МПК А23С 19/16 (2006.01). Состав для защиты поверхности сыров от микробиологической порчи : № 2012133748/10 : заявл. 07.08.2012 : опубл. 20.06.2014 / А. В. Захарченко, А. В. Федотова, В. И. Ганина ; заявитель : федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет пищевых производств» Министерства образования и науки Российской Федерации.

87. Патент № 2520954 Российская Федерация, МПК Е21В 43/22 (2006.01). Способ определения и оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений : № 2013111133/28 : заявл. 27.06.2014 : опубл. 27.06.2014 / И. К. Иванова, Е. Ю. Шиц, Л. П. Калачева ; заявитель : Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (ИПНГ СО РАН).

88. Переверзев, А. Н. Производство парафинов / А. Н. Переверзев, Н. Ф. Богданов, Ю. Н. Рощин. – Москва: Химия, 1973. – 224 с.

89. Плановский, А. Н. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности / А. Н. Плановский, В. И. Муштаев, В. М. Ульянов. – М.: Химия, 1979. – 287 с.

90. Портал об искусстве. Твой ювелир. Что такое парафин? Свойства парафина. Применение парафина : сайт. – URL: <https://tvoi-uvellirr.ru/chto-takoe-parafin-svoystva-parafina-primenenie-parafina/> (дата обращения: 17.10.2021).

91. Производство парафинированной бумаги : сайт. – URL:

<https://rodikon.ru/proizvodstvo-parafinirovannoj-bumagi.html> (дата обращения: 24.09.2021).

92. Рагулин, В. А. Исследование особенностей измерения температуры насыщения нефти парафином и разработка рекомендаций по предотвращению его отложений: специальность 05.15.06 «Разработка и эксплуатация нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений» : дис. ... канд. техн. наук / В. А. Рагулин; – Уфа, 1980. –164 с.

93. Разновидности парафинов и их применение : сайт. – URL: <https://msd.com.ua/harkov/raznovidnosti-parafinov-i-ix-primenenie/> (дата обращения: 13.10.2021).

94. Разные нефтепродукты. Твердые углеводороды. Парафины : сайт. – URL: <http://www.bibliotekar.ru/5-toplivo-smazka/52.htm> (дата обращения: 13.10.2021).

95. Распоряжение Правительства РФ от 29 июня 2016 г. N 1364-р О Стратегии повышения качества пищевой продукции в РФ до 2030 года : офиц. интернет-ресурс. – 2021. – URL: <https://base.garant.ru/71435844/> (дата обращения: 24.09.2021).

96. Рассказов, В. А. Исследование процесса отложения парафина в выкидных линиях скважин / В. А. Рассказов. – М.: Недра, 1965. – 159 с.

97. Ребиндер, П. А. О формах связи влаги с материалом в процессе сушки В кн.: Всесоюзное научно-техническое совещание по интенсификации процессов и улучшению качества продукции при сушке в основных отраслях промышленности и сельском хозяйстве / П. А. Ребиндер. – М.: Профиздат, 1958. – 385 с.

98. Розовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М.: Химия, 1974, 220с.

99. Рынок нефтяных парафинов: тенденции развития : сайт. – URL: <https://mplast.by/novosti/2021-05-16-rynok-neftyanyh-parafinov/> (дата обращения: 13.10.2021).

100. Сажин, Б. С. Научные основы техники сушки / Б. С. Сажин, В. Б. Сажин. – М.: Наука, 1997. – 447 с.

101. Самопромывной безнапорный дисковый фильтр ДАКТ : сайт. – URL: <http://dakt.com/index.php?id=samopromyvnoj-beznapornyj-diskovyj-filtr-dakt> (дата обращения: 21.04.2021).
102. Свойства парафина физические, химические и лечебные : сайт. – URL: <https://pro-vosk.ru/svoystva-parafina-fizicheskie-himicheskie-i-lechebnye/> (дата обращения: 13.10.2021).
103. Семенова, Т. Г. Механические свойства высокоплавких парафинов / Т. Г. Семенова, Н. С. Лисицына, А. В. Поплавская // Химия и технология топлив и масел. 1967. – №10.
104. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров: учебное пособие / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – СПб.: Лань, 2021. – 224 с.
105. Скребковые кристаллизаторы : сайт. – URL: <http://www.himpparat.ru/kristaillizator.php> (дата обращения: 21.04.2021).
106. Сорокин, С. А. Особенности физико-химического механизма образования АСПО в скважинах / С. А. Сорокин, С. А. Хавкин // Бурение и нефть. – 2007. – №10. – С. 30-31.
107. Справочник химика 21. Химия и химические технологии. Парафин пищевой : сайт. – URL: <https://www.chem21.info/info/397724/> (дата обращения: 24.09.2021).
108. Сравнительные исследования советских и зарубежных нефтепродуктов: сборник статей / под ред. проф. С. С. Наметкина. – М.: Гостехиздат, 1930. – 205 с.
109. Станок для производства парафинированной бумаги : сайт. – URL: <https://homeidea.ru/index.php?topic=13344.0> (дата обращения: 17.10.2021).
110. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2009. – 526 с.
111. Сушильные аппараты и установки. Каталог. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1975. – 63 с.
112. Теплофизические свойства жидких веществ и растворов: справочное пособие к курсовому проектированию по процессам и аппаратам химической тех-

нологии / сост. Савельев Н. И. Чебоксары: ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 2016. – 34 с.

113. Тетельмин, В. В. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе / В. В. Тетельмин, В. А. Язев. – Долгопрудный, Московская обл.: Интеллект, 2009. – 352 с.

114. Технические условия на пленки полимерные для пищевой промышленности : сайт. – URL: <https://всероссийская-база-ту.рф/tekhnicheskie-usloviya-na-pljonki-polimernye-dlya-pishchevoj-produktsii/V3ANngEk73s.html/> (дата обращения: 02.07.2021).

115. Тронов, В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / В. П. Тронов. – М.: Недра, 1970. – 190 с.

116. Удельная теплота парообразования и конденсации : сайт. – URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/удельная теплота парообразования и конденсации](https://ru.wikipedia.org/wiki/удельная_теплота_парообразования_и_конденсации). (дата обращения: 02.09.2021).

117. Федотова, О.Б. Рассуждения о ПЭТ упаковке для молока / О. Б. Федотова // Переработка молока. – 2016. – № 2(196). – С. 20-23.

118. Физические свойства воздуха : сайт. – URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-gazov/gazovye-smesi/fizicheskie-svoystva-vozduha-plotnost-vyazkost-teploemkost-entropiya> (дата обращения: 02.07.2021).

119. Филоненко, Г. К. Сушка пищевых растительных материалов: учеб. пособие для технол. специальностей вузов пищевой промышленности / Г. К. Филоненко, М. А. Гришин, Я. М. Гольденберг, В. К. Коссек. – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 439 с.

120. Хатко, З. Н. О структуре биоразлагаемых пектиносодержащих пленочных композиций / З. Н. Хатко, С. Т. Беретарь, А. А. Ашинова // Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства: материалы Международной научно-практической конференции (29-30 окт.). Алматы, 2015. – С. 228-230.

121. Хатко, З. Н. Полимерные композиции для пленок пищевого назначения (обзор) / З. Н. Хатко, А. А. Ашинова // Новые технологии. – 2016. – № 1. – С.

30-34.

122. Хатко, З. Н. Свекловичный пектин полифункционального назначения: свойства, технологии, применение: монография / З. Н. Хатко. – Майкоп: МГТУ, 2012. – 244 с.

123. Хатко, З. Н. Пленочные покрытия пищевого назначения / З. Н. Хатко, А. А. Ашинова, С. Т. Беретарь // Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение : материалы II Международной научно-практической конференции (04 ноября 2015 г.) / Воронеж, 2015. – С. 248-251.

124. Хохлов, Н. Г. Удаление асфальто-смолистых веществ и парафина из нефтепроводов НГДУ «Южарланнефть» / Н. Г. Хохлов, Р. Р. Вагапов, З. М. Шагигов, А. С. Мустафин // Нефтяное хозяйство. – 2006. – №1. – С. 110-111.

125. Шарифуллин, А. В. Особенности состава и строения нефтяных отложений / А. В. Шарифуллин, Л. Р. Байбекова, А. Т. Сулейманов, Р. Ф. Хамидуллин, В. Н. Шарифуллин // Технологии нефти и газа. – 2006. – №6(47). – С. 19-24.

126. Шевцов, С. А. Техника и технология сушки пищевого растительного сырья: монография / С. А. Шевцов, А. Н. Остриков. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – 288 с.

127. Ярмарка мастеров. Парафин и его применение : сайт. – URL: <https://www.livemaster.ru/topic/229509-paraфин-i-ego-primenenie/> (дата обращения: 13.10.2021).

128. Baranov, A. V. Influence of n-alkanes on hardening and selected properties of gelatin shells of microcapsules / A. V. Baranov, K. N. Zheleznov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. Vol. 75(9). pp. 1506-1509.

129. Bennett, H. Industrial Waxes / H. Bennett. Chemical Publishing Company. 1963. 324 p.

130. Bird R. Byron Transport Phenomena / R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. – John Wiley & Sons, Inc. 2006. 905 p.

131. Couper, R. James Chemical Process Equipment: Selection and Design / James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair, Stanley M. Walas // Gulf Professional Publishing. 2005. 840 p.

132. Debeaufort, F. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films / F. Debeaufort, J.-A. Quezada-Gallo, B. Delporte, A. Voilley // *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol. 180(1). pp. 47-55.
133. Frenier, W. W. *Organic Deposits in Oil and Gas Production* / W. W. Frenier, M. Ziauddin, R. Venkatesan. Society of Petroleum Engineers. 2010.
134. Gavin, T. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design* / G. Towler, R. Sinnott // Butterworth-Heinemann. 2012. 1320 p.
135. Kudra, T. *Advanced Drying Technologies* / Kudra Tadeusz, Mujumdar S. Arun // Boca Raton. 2009. 438 p.
136. Leontaritis, K. J. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches / K. J. Leontaritis, G. Ali Mansoori // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1988. Vol. 1(3). pp. 229-239.
137. Leontaritis, K. J. Descriptive accounts of thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation / K. J. Leontaritis, S. Kawanaka, G. A. Mansoori // American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. 1988. Vol. 33(1). pp. 196-204.
138. Liu, H. Development of special wax with high hardness and low melting point / H. Liu, W. Chen, Y. Liu, E. Yao // *Petroleum Processing and Petrochemicals*. 2016. Vol. 47(2). pp. 79-83.
139. Mazee, W.M. On the properties of paraffin wax in the solid state / W. M. Mazee. *Journal Institute of Petroleum*. 1949. Vol. 35. pp. 97-102.
140. Mujumdar, A. S. *Handbook of Industrial Drying* / A. S. Mujumdar // Taylor & Francis Group. 2014. 1348 p.
141. Mullins, O. C. The modified yen model / O. C. Mullins // *Energy and Fuels*. 2010. Vol. 24(4). pp. 2179-2207.
142. Quezada Gallo, J.-A. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films / J.-A. Quezada Gallo, F. Debeaufort, F. Callegarin, A. Voilley // *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol. 180(1). pp. 37-46.

143. Radulescu, G. A. *Technologia Uleiurilor Minerale* / G. A. Radulescu. Editura Tehnica. 1958. 348. p.
144. Sazhin, B. S. *Scientific Principles of Drying Technology* / B. S. Sazhin, V. B. Sazhin. New York: Begell House. 2007. 509 p.
145. Seyer, W. F. *Paraffin Wax: Tensile Strength and Density at Various Temperatures* / W. F. Seyer, K. Inouye. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1935. Vol. 27(5). pp. 567-570.
146. Smith, R. *Chemical process Design and Integration* / R. Smith // John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southe Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England 2005. 687 p.
147. Teubel, J. *Erdolparaffine* / J. Teubel. Leipzig : VEB Dt. Vlg. Grundstoffindustrie. 1965. 187 p.

Приложение А (справочное)

Объекты интеллектуальной собственности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**207 853⁽¹³⁾ U1**(51) МПК
B04C 3/02 (2006.01)
B04C 5/107 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B04C 3/02 (2021.08); B04C 5/107 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021121398, 20.07.2021
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.07.2021
Дата регистрации:
22.11.2021
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.07.2021
(45) Опубликовано: 22.11.2021 Бюл. № 33
Адрес для переписки:
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 16, ФГБОУ
ВО "АГТУ", Неваленный Александр
Николаевич

(72) Автор(ы):
Шишкин Николай Дмитриевич (RU),
Марышева Марина Александровна (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования Астраханский государственный
технический университет, ФГБОУ ВО
«АГТУ» (RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ШИШКИН Н.Д., МАРЫШЕВА
М.А., МАМИТОВ Д.С. РАЗРАБОТКА
ПРОМЫСЛОВЫХ
ДЕПАРАФИНИЗАТОРОВ НЕФТИ С
ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО
АСФАЛЬСМОЛОПАРАФИНОВОГО
ПРОДУКТА // ВЕСТНИК АГТУ. N1(63),
2017 АСТРАХАНЬ: АГТУ, 2017. С. 77-84. SU
899146 A1, 23.01.1982. SU 341531 A1, 14.06.1972.
RU 2278741 C2, 27.06.2006. RU 162844 U1,
27.06.2016. RU 95742 U1, 10.07.2010. RU 2006291
(см. прод.)

RU 207853 U1

RU 207853 U1

(54) ТЕРМОГИДРОЦИКЛОН

(57) Реферат:
Полезная модель относится к нефтегазовой промышленности, в частности к конструкциям теплообменников аппаратов, и может быть использована для проведения процесса депарафинизации нефти с извлечением парафинного продукта на нефтегазопромысловых объектах.
Технический результат - повышение эффективности работы устройства при его использовании.
Устройство содержит цилиндрический корпус, тангенциальный патрубок для ввода подогретой парафинистой нефти, выходной патрубок для отвода очищенной нефти, сливной патрубок для отвода парафинного продукта,

для непрерывного действия термогидроциклона теплоизолированная рубашка имеет верхнюю часть для охлаждения парафинистой нефти, а нижнюю - для расплавления и удаления парафинного продукта, причем между верхней охлаждающей частью рубашки и нижней нагревающей частью рубашки устанавливается теплоизолирующая перегородка, а чтобы не допустить попадания нефти в расплавляемый парафинный продукт в нижней части корпуса термогидроциклона, ниже уровня теплоизолирующей перегородки размещается изолирующая диафрагма, например, в форме пластины с изогнутыми элементами для ее фиксации с зазором относительно корпуса на

Рисунок А. 1 – Патент на полезную модель №207853

Приложение Б
(обязательное)

Акты использования результатов диссертационной работы

Общество с ограниченной ответственностью
«Московская нефтегазовая инжиниринговая
компания»
ИНН: 3015114983, КПП: 301501001,
ОГРН: 1193025002169
414000, г. Астрахань, ул. Максима Горького, д.
36, кв. 2
Астраханское отделение № 8625 ПАО Сбербанк
р/с 40702810205000006265, к/с
3010181050000000602
Тел.: +7-964-880-60-57

УТВЕРЖДАЮ
 / Арабов М.Ш.
«19» февраля 2021 г.
М. П.

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**
соискателя кафедры «Технологические машины и оборудование»
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»)
Марышевой Марины Александровны

Результаты научно-исследовательской работы Марышевой Марины Александровны, выполненной в рамках диссертационного исследования на соискание ученой степени кандидата технических наук, посвященной повышению эффективности процессов тепломассопереноса при получении и очистке технического парафина из нефти, приняты к реализации на предприятии ООО «Московская нефтегазовая инжиниринговая компания». Компанией проведена оценка полученных результатов и принято решение их использовать в аспекте депарафинизации нефти и дальнейшей очистки технического парафина для его применения в качестве водоотталкивающих покрытий различных изделий.

Объекты внедрения:

Технология депарафинизации нефти и водоотталкивающих покрытий, а также ее аппаратное оформление, в частности конструкция установки для депарафинизации нефти.

Конструкция термогидроциклона (патент на полезную модель № 207853).

 / Марышева М.А.
«19» февраля 2021 г.

 Генеральный директор
/ Арабов М.Ш.
«19» февраля 2021 г.

Рисунок Б.1 – Акт использования материалов диссертационной работы
Марышевой Марины Александровны в деятельности ООО «Московская нефтега-
зовая инжиниринговая компания»

**Общество с ограниченной ответственностью
научно-производственное предприятие
"БиоПолимер"**

ИНН 3023004864, КПП 302301001, ОГРН 1133023000296

Юр. адрес: 414006, г. Астрахань, пер. Бакинский д. 52.



**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**


соискателя кафедры «Технологические машины и оборудование»

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»)

Марышевой Марины Александровны

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научных исследований Марышевой Марины Александровны, выполненных в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, посвященной совершенствованию процессов в технологии упаковочных пленок приняты к использованию на предприятии ООО НПП «БиоПолимер».

Результаты исследований Марышевой Марины Александровны актуальны, представляют практический интерес для возможного внедрения на предприятиях, осуществляющих свою деятельность в области производства полимерных пленок.

 / Марышева М.А.
« 11 » 04 2022 г.


Заместитель директора
 / Никulina М. А.
« 11 » 04 2022 г.

Рисунок Б.2 – Акт использования материалов диссертационной работы
Марышевой Марины Александровны в деятельности ООО НПП «БиоПолимер»

Приложение В**(обязательное)**

Объем АСПВ, полученный в результате экспериментов

| $V_{\text{АСПВ}1}$ | $V_{\text{АСПВ}2}$ | $V_{\text{АСПВ}3}$ | $V_{\text{АСПВ}4}$ | $V_{\text{АСПВ}5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|
| 0,101 | 0,106 | 0,102 | 0,105 | 0,101 | 0,103 | -0,002 | 0,003 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | 0,00235 | 0,00105 | 2,82058 |

Приложение Г**(обязательное)**

Результаты экспериментальных исследований по определению скорости осаждения АСПВ

| v_1 | v_2 | v_3 | v_4 | v_5 | x | dx_1 | dx_2 | dx_3 | dx_4 | dx_5 | S_n | S_x | E_x |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1,215 | 1,282 | 1,274 | 1,253 | 1,246 | 1,265 | -0,05 | 0,017 | 0,009 | -0,012 | -0,019 | 4,84768 | 2,16795 | 2,92937 |

Приложение Д**(обязательное)**

Экспериментальное определение температуры плавления АСПО

| $T_{пл1}$ | $T_{пл2}$ | $T_{пл3}$ | $T_{пл4}$ | $T_{пл5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|---------|
| 55 | 56 | 53 | 53 | 53 | 54 | 1 | 2 | -1 | -1 | -1 | 1,41421 | 0,63246 | 3,24426 |

Приложение Е
(обязательное)

Экспериментальное определение температуры кристаллизации АСПО

| Время | T _{кр1} | T _{кр2} | T _{кр3} | T _{кр4} | T _{кр5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|---------|
| 3 | 85 | 85 | 87 | 89 | 84 | 86 | -1 | -1 | 1 | 3 | -2 | 2 | 0,89443 | 2,88089 |
| 5 | 80 | 80 | 77 | 76 | 82 | 79 | 1 | 1 | -2 | -3 | 3 | 2,44949 | 1,09545 | 3,84099 |
| 6 | 77 | 71 | 71 | 77 | 74 | 74 | 3 | -3 | -3 | 3 | 0 | 3 | 1,34164 | 5,02209 |
| 8 | 72 | 68 | 68 | 68 | 69 | 69 | 3 | -1 | -1 | -1 | 0 | 1,73205 | 0,7746 | 3,10961 |
| 10 | 65 | 68 | 65 | 70 | 67 | 67 | -2 | 1 | -2 | 3 | 0 | 2,12132 | 0,94868 | 3,92217 |
| 12 | 60 | 66 | 64 | 62 | 63 | 63 | -3 | 3 | 1 | -1 | 0 | 2,23607 | 1 | 4,39683 |
| 15 | 61 | 60 | 64 | 61 | 64 | 62 | -1 | -2 | 2 | -1 | 2 | 1,87083 | 0,83666 | 3,73798 |
| 17 | 59 | 62 | 59 | 63 | 57 | 60 | -1 | 2 | -1 | 3 | -3 | 2,44949 | 1,09545 | 5,0573 |
| 20 | 61 | 58 | 58 | 63 | 60 | 60 | 1 | -2 | -2 | 3 | 0 | 2,12132 | 0,94868 | 4,37975 |
| 23 | 61 | 59 | 61 | 59 | 60 | 60 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | 1 | 0,44721 | 2,06464 |
| 25 | 59 | 63 | 58 | 59 | 61 | 60 | -1 | 3 | -2 | -1 | 1 | 2 | 0,89443 | 4,12927 |
| 27 | 63 | 59 | 58 | 61 | 59 | 60 | 3 | -1 | -2 | 1 | -1 | 2 | 0,89443 | 4,12927 |
| 28 | 62 | 58 | 58 | 56 | 61 | 59 | 3 | -1 | -1 | -3 | 2 | 2,44949 | 1,09545 | 5,14302 |
| 32 | 59 | 54 | 55 | 57 | 55 | 56 | 3 | -2 | -1 | 1 | -1 | 2 | 0,89443 | 4,42422 |
| 36 | 55 | 52 | 53 | 55 | 55 | 54 | 1 | -2 | -1 | 1 | 1 | 1,41421 | 0,63246 | 3,24426 |
| 40 | 50 | 51 | 54 | 51 | 54 | 52 | -2 | -1 | 2 | -1 | 2 | 1,87083 | 0,83666 | 4,45682 |
| 44 | 50 | 47 | 48 | 51 | 49 | 49 | 1 | -2 | -1 | 2 | 0 | 1,58114 | 0,70711 | 3,99732 |
| 48 | 49 | 46 | 48 | 46 | 46 | 47 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,41421 | 0,63246 | 3,72745 |
| 52 | 41 | 39 | 41 | 38 | 41 | 40 | 1 | -1 | 1 | -2 | 1 | 1,41421 | 0,63246 | 4,37975 |
| 57 | 29 | 29 | 31 | 31 | 30 | 30 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0,44721 | 4,12927 |

Приложение Ж**(обязательное)**

Результаты оценки тепловых потерь в термостатической установке (экспериментальное определение температуры)

| τ | $t_{в1}$ | $t_{в2}$ | $t_{в3}$ | $t_{в4}$ | $t_{в5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|------|------|-----|------|---------|---------|---------|
| 300 | 79 | 71,7 | 75,2 | 77 | 73,6 | 75,3 | 3,7 | -3,6 | -0,1 | 1,7 | -1,7 | 2,84781 | 1,27358 | 4,68501 |
| 600 | 64,2 | 62 | 61,3 | 65,6 | 64,4 | 63,5 | 0,7 | -1,5 | -2,2 | 2,1 | 0,9 | 1,78885 | 0,8 | 3,48976 |
| 900 | 55,5 | 54,2 | 52,8 | 54 | 52 | 53,7 | 1,8 | 0,5 | -0,9 | 0,3 | -1,7 | 1,34907 | 0,60332 | 3,11212 |

Приложение И**(обязательное)**

Результаты экспериментальных исследований, связанных с нахождением плотностных характеристик нефти, АСПВ и нефти+АСПВ

| $\rho_{н1}$ | $\rho_{н2}$ | $\rho_{н3}$ | $\rho_{н4}$ | $\rho_{н5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|---------|---------|
| 684 | 736 | 708 | 715 | 702 | 709 | -25 | 27 | -1 | 6 | -7 | 18,97367 | 8,48528 | 3,31512 |

| $\rho_{АСПО1}$ | $\rho_{АСПО2}$ | $\rho_{АСПО3}$ | $\rho_{АСПО4}$ | $\rho_{АСПО5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|---------|---------|
| 765 | 779 | 778 | 760 | 768 | 770 | -5 | 9 | 8 | -10 | -2 | 16,23241 | 7,65312 | 2,28145 |

| $\rho_{н+АСПО1}$ | $\rho_{н+АСПО2}$ | $\rho_{н+АСПО3}$ | $\rho_{н+АСПО4}$ | $\rho_{н+АСПО5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|---------|---------|
| 714 | 696 | 719 | 738 | 708 | 715 | -1 | -19 | 4 | 23 | -7 | 15,45962 | 6,91375 | 2,67848 |

Приложение К
(обязательное)

Результаты экспериментальных исследований кинетики осаждения АСПВ

| τ , МИН | $M_{н1}$ | $M_{н2}$ | $M_{н3}$ | $M_{н4}$ | $M_{н5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 0,1486 | 0,1388 | 0,136 | 0,1472 | 0,1424 | 0,1426 | 0,006 | -0,0038 | -0,0066 | 0,0046 | -0,0002 | 0,00537 | 0,0024 | 4,66199 |
| 5 | 0,1456 | 0,1461 | 0,1412 | 0,1416 | 0,144 | 0,1437 | 0,0019 | 0,0024 | -0,0025 | -0,0021 | 0,0003 | 0,00224 | 0,001 | 1,9334 |
| 10 | 0,1326 | 0,1413 | 0,1354 | 0,1376 | 0,1416 | 0,1377 | -0,0051 | 0,0036 | -0,0023 | -0,0001 | 0,0039 | 0,00386 | 0,00172 | 3,4691 |
| 15 | 0,1339 | 0,1431 | 0,1417 | 0,14 | 0,1348 | 0,1387 | -0,0048 | 0,0044 | 0,003 | 0,0013 | -0,0039 | 0,00413 | 0,00185 | 3,69061 |
| 20 | 0,1415 | 0,1395 | 0,144 | 0,133 | 0,1405 | 0,1397 | 0,0018 | -0,0002 | 0,0043 | -0,0067 | 0,0008 | 0,0041 | 0,00183 | 3,63727 |
| 25 | 0,1353 | 0,138 | 0,1432 | 0,1346 | 0,1424 | 0,1387 | -0,0034 | -0,0007 | 0,0045 | -0,0041 | 0,0037 | 0,00396 | 0,00177 | 3,5389 |

| τ , МИН | $M_{жп1}$ | $M_{жп2}$ | $M_{жп3}$ | $M_{жп4}$ | $M_{жп5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 0,0189 | 0,0199 | 0,0194 | 0,019 | 0,0183 | 0,0191 | -0,0002 | 0,0008 | 0,0003 | -0,0001 | -0,0008 | 0,0006 | 0,00027 | 3,86434 |
| 5 | 0,0183 | 0,0196 | 0,0196 | 0,019 | 0,019 | 0,0191 | -0,0008 | 0,0005 | 0,0005 | -0,0001 | -0,0001 | 0,00054 | 0,00024 | 3,49269 |
| 10 | 0,0183 | 0,0198 | 0,0186 | 0,019 | 0,0198 | 0,0191 | -0,0008 | 0,0007 | -0,0005 | -0,0001 | 0,0007 | 0,00069 | 0,00031 | 4,44642 |
| 15 | 0,0193 | 0,0198 | 0,019 | 0,0186 | 0,0188 | 0,0191 | 0,0002 | 0,0007 | -0,0001 | -0,0005 | -0,0003 | 0,00047 | 0,00021 | 3,04209 |
| 20 | 0,0186 | 0,0193 | 0,0188 | 0,0193 | 0,0195 | 0,0191 | -0,0005 | 0,0002 | -0,0003 | 0,0002 | 0,0004 | 0,00038 | 0,00017 | 2,46971 |
| 25 | 0,0198 | 0,0182 | 0,0186 | 0,0188 | 0,0201 | 0,0191 | 0,0007 | -0,0009 | -0,0005 | -0,0003 | 0,001 | 0,00081 | 0,00036 | 5,26906 |

| τ , МИН | $M_{нжп1}$ | $M_{нжп2}$ | $M_{нжп3}$ | $M_{нжп4}$ | $M_{нжп5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 0,164 | 0,1543 | 0,1694 | 0,1625 | 0,1583 | 0,1617 | 0,0023 | -0,0074 | 0,0077 | 0,0008 | -0,0034 | 0,00573 | 0,00256 | 4,39323 |
| 5 | 0,1561 | 0,1693 | 0,1609 | 0,166 | 0,1617 | 0,1628 | -0,0067 | 0,0065 | -0,0019 | 0,0032 | -0,0011 | 0,00505 | 0,00226 | 3,84624 |
| 10 | 0,1592 | 0,16 | 0,1527 | 0,1589 | 0,1532 | 0,1568 | 0,0024 | 0,0032 | -0,0041 | 0,0021 | -0,0036 | 0,00354 | 0,00158 | 2,79823 |
| 15 | 0,1626 | 0,1571 | 0,1538 | 0,1577 | 0,1578 | 0,1578 | 0,0048 | -0,0007 | -0,004 | -0,0001 | 0 | 0,00314 | 0,00141 | 2,46818 |
| 20 | 0,1649 | 0,1577 | 0,1533 | 0,1566 | 0,1615 | 0,1588 | 0,0061 | -0,0011 | -0,0055 | -0,0022 | 0,0027 | 0,00449 | 0,00201 | 3,50606 |
| 25 | 0,1585 | 0,1564 | 0,1527 | 0,162 | 0,1594 | 0,1578 | 0,0007 | -0,0014 | -0,0051 | 0,0042 | 0,0016 | 0,00349 | 0,00156 | 2,73807 |

| τ , МИН | $M_{АСПОН1}$ | $M_{АСПОН2}$ | $M_{АСПОН3}$ | $M_{АСПОН4}$ | $M_{АСПОН5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 0,0358 | 0,0353 | 0,0363 | 0,0353 | 0,0343 | 0,0354 | 0,0004 | -0,0001 | 0,0009 | -0,0001 | -0,0011 | 0,00074 | 0,00033 | 2,59521 |
| 5 | 0,0433 | 0,0458 | 0,0456 | 0,0452 | 0,0466 | 0,0453 | -0,002 | 0,0005 | 0,0003 | -0,0001 | 0,0013 | 0,00123 | 0,00055 | 3,36035 |
| 10 | 0,0697 | 0,0691 | 0,065 | 0,0646 | 0,0706 | 0,0678 | 0,0019 | 0,0013 | -0,0028 | -0,0032 | 0,0028 | 0,00279 | 0,00125 | 5,10448 |
| 15 | 0,0829 | 0,0781 | 0,0825 | 0,0806 | 0,0839 | 0,0816 | 0,0013 | -0,0035 | 0,0009 | -0,001 | 0,0023 | 0,00229 | 0,00103 | 3,48175 |
| 20 | 0,0945 | 0,0957 | 0,0963 | 0,0966 | 0,0924 | 0,0951 | -0,0006 | 0,0006 | 0,0012 | 0,0015 | -0,0027 | 0,00171 | 0,00076 | 2,22781 |
| 25 | 0,1043 | 0,1 | 0,1044 | 0,1039 | 0,1024 | 0,103 | 0,0013 | -0,003 | 0,0014 | 0,0009 | -0,0006 | 0,00186 | 0,00083 | 2,23554 |

| τ , МИН | $M_{НО1}$ | $M_{НО2}$ | $M_{НО3}$ | $M_{НО4}$ | $M_{НО5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3 | 0,0157 | 0,0168 | 0,0164 | 0,0158 | 0,0168 | 0,0163 | -0,0006 | 0,0005 | 0,0001 | -0,0005 | 0,0005 | 0,00053 | 0,00024 | 4,02148 |
| 5 | 0,0271 | 0,0263 | 0,0256 | 0,0254 | 0,0266 | 0,0262 | 0,0009 | 0,0001 | -0,0006 | -0,0008 | 0,0004 | 0,0007 | 0,00031 | 3,32657 |
| 10 | 0,0507 | 0,0472 | 0,0464 | 0,0497 | 0,0495 | 0,0487 | 0,002 | -0,0015 | -0,0023 | 0,001 | 0,0008 | 0,00182 | 0,00081 | 4,61736 |
| 15 | 0,0595 | 0,0643 | 0,0636 | 0,0616 | 0,0635 | 0,0625 | -0,003 | 0,0018 | 0,0011 | -0,0009 | 0,001 | 0,00195 | 0,00087 | 3,87135 |
| 20 | 0,0759 | 0,0729 | 0,0795 | 0,0784 | 0,0733 | 0,076 | -0,0001 | -0,0031 | 0,0035 | 0,0024 | -0,0027 | 0,00295 | 0,00132 | 4,81602 |
| 25 | 0,0838 | 0,0823 | 0,087 | 0,0852 | 0,0812 | 0,0839 | -0,0001 | -0,0016 | 0,0031 | 0,0013 | -0,0027 | 0,0023 | 0,00103 | 3,39594 |

| τ , МИН | $C_{АСПО1}$ | $C_{АСПО2}$ | $C_{АСПО3}$ | $C_{АСПО4}$ | $C_{АСПО5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|------|------|------|------|---------|---------|---------|
| 3 | 52,6 | 56,6 | 55,1 | 51,3 | 54,4 | 54 | -1,4 | 2,6 | 1,1 | -2,7 | 0,4 | 2,08447 | 0,9322 | 4,78185 |
| 5 | 43,5 | 41,2 | 40,1 | 42,8 | 43,4 | 42,2 | 1,3 | -1 | -2,1 | 0,6 | 1,2 | 1,49164 | 0,66708 | 4,37872 |
| 10 | 29,5 | 27,2 | 28,4 | 27,6 | 28,3 | 28,2 | 1,3 | -1 | 0,2 | -0,6 | 0,1 | 0,88034 | 0,3937 | 3,8672 |
| 15 | 24 | 22,5 | 23,3 | 24,5 | 22,7 | 23,4 | 0,6 | -0,9 | -0,1 | 1,1 | -0,7 | 0,84853 | 0,37947 | 4,49206 |
| 20 | 20 | 21 | 19,2 | 19,8 | 20,5 | 20,1 | -0,1 | 0,9 | -0,9 | -0,3 | 0,4 | 0,68557 | 0,30659 | 4,2252 |
| 25 | 17,7 | 19,3 | 18 | 19,2 | 18,3 | 18,5 | -0,8 | 0,8 | -0,5 | 0,7 | -0,2 | 0,71764 | 0,32094 | 4,80537 |

| τ , МИН | C_{HO1} | C_{HO2} | C_{HO3} | C_{HO4} | C_{HO5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | S_n | S_x | E_x |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------|------|------|------|------|---------|---------|---------|
| 3 | 48 | 44,4 | 44,8 | 46,5 | 46,3 | 46 | 2 | -1,6 | -1,2 | 0,5 | 0,3 | 1,44395 | 0,64576 | 3,88857 |
| 5 | 56,7 | 59,4 | 55,3 | 60,1 | 57,5 | 57,8 | -1,1 | 1,6 | -2,5 | 2,3 | -0,3 | 1,96214 | 0,8775 | 4,2053 |
| 10 | 74,5 | 71,7 | 72,4 | 71,7 | 68,7 | 71,8 | 2,7 | -0,1 | 0,6 | -0,1 | -3,1 | 2,07846 | 0,92952 | 3,58602 |
| 15 | 79,8 | 74,8 | 75,3 | 76,7 | 76,4 | 76,6 | 3,2 | -1,8 | -1,3 | 0,1 | -0,2 | 1,95064 | 0,87235 | 3,15459 |
| 20 | 78,5 | 81,7 | 80,3 | 81,5 | 77,5 | 79,9 | -1,4 | 1,8 | 0,4 | 1,6 | -2,4 | 1,84932 | 0,82704 | 2,86722 |
| 25 | 85,4 | 78,5 | 81,7 | 79,7 | 82,2 | 81,5 | 3,9 | -3 | 0,2 | -1,8 | 0,7 | 2,64481 | 1,18279 | 4,02005 |

Приложение Л
(обязательное)

Материальный и тепловой балансы оценки работы депарафинизатора

Материальный баланс непрерывно действующего депарафинизатора. При составлении баланса пренебрегаем потерей воды. Массы очищенной и сырой нефти связаны уравнением материального баланса

$$M_{\text{н}} + M_{\text{АСПО}} = M_{\text{ОН}} + M_{\text{ОАСПО}} + M_{\text{потерь}}, \quad (1)$$

$$\rho_{\text{н}} V_{\text{н}} + \rho_{\text{АСПО}} V_{\text{АСПО}} = \rho_{\text{ОН}} V_{\text{ОН}} + \rho_{\text{ОАСПО}} V_{\text{ОАСПО}} + M_{\text{потерь}}, \quad (2)$$

где $M_{\text{н}}, M_{\text{АСПО}}$ - массы нефтепродукта и АСПО до операции депарафинизации, кг; $M_{\text{ОН}}$ - масса очищенного нефтепродукта, кг; $M_{\text{АСПВО}}$ - масса АСПО осажденного депарафинизатором, кг; $M_{\text{потерь}}$ - масса потерь, кг; $\rho_{\text{н}}, \rho_{\text{АСПО}}$ - плотности нефти и АСПО до депарафинизации, кг/м³; $\rho_{\text{ОН}}, \rho_{\text{ОАСПО}}$ - плотность очищенной нефти и осажденного АСПО, кг/м³, $V_{\text{н}}, V_{\text{АСПО}}$ - объем нефти и АСПО до депарафинизации, м³; $V_{\text{ОН}}, V_{\text{ОАСПО}}$ - объем очищенной нефти и АСПО осажденного депарафинизатором, м³;

$$785 * 0,0036 + 811 * 0,0004 = 0,00342 * 788 + 0,00015 * 811 + M_{\text{потерь}}$$

$$M_{\text{потерь}} = 0,334 \text{ кг}$$

Определим концентрацию потерь пробы:

$$C_{\text{потерь}} = \frac{(M_{\text{н}} + M_{\text{АСПО}}) - M_{\text{потерь}}}{M_{\text{н}} + M_{\text{АСПО}}} * 100\%, \quad (3)$$

$$C_{\text{потерь}} = \frac{3,15 - 0,33}{3,15} * 100\% = 0,99\%$$

Для оценки эффективности работы установки определим концентрацию осажденного АСПО:

$$C_{\text{ОАСПО}} = \frac{M_{\text{ОАСПО}}}{(M_{\text{н}} + M_{\text{АСПВ}}) - M_{\text{потерь}}} * 100\%, \quad (4)$$

$$C_{\text{ОАСПО}} = \frac{121,65}{3150,4 - 0,334} * 100\% = 3,86\%$$

$$C_{\text{АСПО}_{\text{ост}}} = C_{\text{АСПО}} - C_{\text{ОАСПО}} = 10 - 3,86 = 6,14\%$$

По результатам эксперимента концентрация АСПО осажденного депарафинизатором составила $C_{\text{ОАСПО}}=3,86\%$. Таким образом концентрация АСПО в очищенной нефти составит около $C_{\text{АСПО}_{\text{ост}}}=6,2\%$. Следовательно, уменьшение содержания АСПО на 3,86% позволит транспортировать нефть на НПЗ без рисков отложения АСПО на стенках трубопровода.

Тогда эффективность установки составит:

$$\eta = \frac{C_{\text{АСПО}} - C_{\text{АСПО}_{\text{ост}}}}{C_{\text{АСПО}}} = \left(1 - \frac{C_{\text{АСПО}_{\text{ост}}}}{C_{\text{АСПО}}}\right), \quad (5)$$

$$\eta = \left(1 - \frac{6,2}{10}\right) = 38\%$$

Тепловой баланс

Тепловой баланс позволяет выявить удельный расход теплоты на 1 кг очищенной нефти, потери теплоты с уходящей охлаждающей воды и в окружающую среду, коэффициент полезного действия, а также расход нефти и воды.

Составим тепловой баланс для системы:

$$\text{I: } Q_{\text{н}} + Q_{\text{АСПО}} - Q_{\text{вн}} = Q_{\text{он}} + Q_{\text{вк}} + Q_{\text{ОАСПО}}, \text{ II: } Q_{\text{вн}} = Q_{\text{ОАСПО}} - Q_{\text{вк}}, \quad (6)$$

I стадия-охлаждение депарафинизатора:

где $Q_{\text{н}}, Q_{\text{АСПО}}$ – количество теплоты, отданное нефтью и АСПО при остывании, Дж; $Q_{\text{вн}}$ – количество теплоты, переданное воде при остывании нефти и АСПО, Дж; $Q_{\text{он}}, Q_{\text{ОАСПО}}$ – количество теплоты, переданное воде при остывании очищенной нефти и осажденного АСПО, Дж; $Q_{\text{вк}}$ – количество теплоты, полученное водой от нефти и АСПО, Дж;

I стадия-охлаждение депарафинизатора:

где $Q_{\text{вн}}$ – количество теплоты, переданное водой при нагреве нефти и АСПО, Дж; $Q_{\text{ОАСПО}}$ – количество теплоты, переданное водой при нагреве осажденного АСПО,

Дж; $Q_{\text{вк}}$ - количество теплоты, переданное водой АСПО, Дж; $Q_{\text{потерь}}$ - количество теплоты, которое ушло в окружающую среду, Дж.

Оценка I стадии- охлаждение депарафинизатора. Количество теплоты, переданное АСПО при остывании, будет равно:

$$(Q_{\text{н}} + Q_{\text{АСПО}}) - Q_{\text{вн}} = Q_{\text{ОН}} + Q_{\text{вк}} + Q_{\text{ОАСПО}} - Q_{\text{потерь}}, \quad (7)$$

Количество теплоты, переданное АСПО при остывании, будет равно:

$$Q_{\text{н}} = \frac{c_{\text{н}} \rho_{\text{н}} V_{\text{н}} (t_{\text{нн}} - t_{\text{нк}})}{\tau}, \quad (8)$$

где $c_{\text{АСПО}}$ -удельная теплоемкость АСПО, Дж/кг $^{\circ}$ С; $t_{\text{нн}}$ - начальная температура нефти, $^{\circ}$ С; $t_{\text{нк}}$ - конечная температура нефти, $^{\circ}$ С; τ – время, с.

Количество теплоты, переданное воде при остывании АСПО и нефти можно найти по соотношению:

$$Q_{\text{вк}} = \frac{c_{\text{в}} \rho_{\text{в}} V_{\text{в}} (t_{\text{нн}} - t_{\text{вк}})}{\tau}, \quad (9)$$

Количество теплоты, переданное воде при остывании очищенной нефти:

$$Q_{\text{ОН}} + Q_{\text{АСПО}} = \frac{c_{\text{ОН}} \rho_{\text{ОН}} V_{\text{ОН}} + c_{\text{АСПО}} \rho_{\text{АСПО}} V_{\text{АСПО}} (t_{\text{нн}} - t_{\text{нк}})}{\tau}, \quad (10)$$

где $c_{\text{ОН}}, c_{\text{ОАСПО}}$ - удельная теплоемкость очищенной нефти и осажденного АСПО, Дж/кг $^{\circ}$ С, $\rho_{\text{ОН}}, \rho_{\text{ОАСПО}}$ - плотность очищенной нефти и осажденного АСПО, кг/м 3 ; $V_{\text{ОН}}, V_{\text{ОАСПО}}$ – объем очищенной нефти и осажденного АСПО, м 3 .

Так как средние показатели температуры воды в начальный и конечный период времени в среднем составляет $t_{\text{ср}} = t_{\text{окр}} = 20^{\circ}$ С, то тепловыми потерями в окружающую среду можно пренебречь.

II стадия-нагрев депарафинизатора:

Оценка II стадии- нагрева депарафинизатора. Количество теплоты, переданное водой при нагреве АСПО и нефти можно найти по соотношению:

$$Q_{\text{вн}} = \frac{c_{\text{в}} \rho_{\text{в}} V_{\text{в}} (t_{\text{нн}} - t_{\text{вн}})}{\tau}, \quad (11)$$

Количество теплоты, переданное воде при остывании осажденного АСПО:

$$Q_{\text{ОАСПО}} = \frac{r_{\text{АСПО}} \rho_{\text{АСПО}} V_{\text{АСПО}}}{\tau}, \quad (12)$$

Боковая площадь поверхности депарафинизатора составит:

$$F = \pi r l, \quad (13)$$

$$F_k = 3,14 * 0,06 * 0,15 = 0,0283 \text{ м}^2$$

Результаты вычислений сведены в таблице.

Таблица – Результаты оценки теплового баланса депарафинизатора

| № | $\Delta\tau$, с | $\frac{Q_n,}{\text{кДж}}$ с | $\frac{Q_{\text{АСПО}},}{\text{кДж}}$ с | $\frac{Q_{\text{ВН}},}{\text{кДж}}$ с | $\frac{Q_{\text{ВК}},}{\text{кДж}}$ с | $\frac{Q_{\text{ОН}},}{\text{кДж}}$ с | $\frac{Q_{\text{ОАСПО}},}{\text{кДж}}$ с | $\frac{r_{\text{АСПО}},}{\text{кДж}}$ с | $m_{\text{АСПО}},$ кг | $\frac{m_F,}{\text{кг}}$ с * м ² | $\frac{K_{\text{п}} * m_F,}{\text{кг}}$ с * м ² |
|---|---------------------|--------------------------------|--|--|--|--|---|--|--------------------------|--|---|
| 1 | 21 | 586,2 | 96,2 | 502,2 | 502,2 | 718,2 | 20,7 | 270 | 0,077 | 2,73 | 273 |
| 2 | 21 | 444,1 | 72,9 | 446,2 | 446,2 | 544,2 | 15,6 | | 0,058 | 2,05 | 205 |
| 3 | 21 | 359,7 | 59,0 | 446,4 | 446,4 | 440,8 | 12,7 | | 0,047 | 1,66 | 166 |
| 4 | 26 | 172,2 | 28,2 | 360,6 | 360,6 | 211,0 | 6,1 | | 0,023 | 0,81 | 81 |
| 5 | 25 | 130,6 | 21,4 | 312,5 | 312,5 | 160,0 | 4,6 | | 0,017 | 0,60 | 60 |
| 6 | 17 | 208,5 | 34,2 | 436,6 | 436,6 | 255,4 | 7,3 | | 0,027 | 0,96 | 96 |

Приложение М**(обязательное)**

Результаты экспериментальных гидравлических испытаний лабораторного депарафинизатора нефти

| Q_1 | Q_2 | Q_3 | Q_4 | Q_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|---------|---------|--------|
| 0,052 | 0,05 | 0,049 | 0,052 | 0,052 | 0,051 | 0,001 | -0,001 | -0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,00141 | 0,00063 | 3,4351 |

| $\zeta_{суж1}$ | $\zeta_{суж2}$ | $\zeta_{суж3}$ | $\zeta_{суж4}$ | $\zeta_{суж5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|-------|-------|------|-------|------|---------|---------|---------|
| 0,29 | 0,29 | 0,31 | 0,29 | 0,32 | 0,3 | -0,01 | -0,01 | 0,01 | -0,01 | 0,02 | 0,01414 | 0,00632 | 5,83967 |

Приложение Н
(обязательное)

Экспериментальные исследования температуры воды и нефтепродукта при депарафинизации нефти

| $t_{\text{НН}}$ | $t_{\text{ВН}1}$ | $t_{\text{ВН}2}$ | $t_{\text{ВН}3}$ | $t_{\text{ВН}4}$ | $t_{\text{ВН}5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|---------|---------|---------|
| 59,7 | 19,1 | 19,9 | 18,4 | 19,5 | 19,1 | 19,2 | -0,1 | 0,7 | -0,8 | 0,3 | -0,1 | 0,55678 | 0,249 | 3,59231 |
| 59,6 | 19,3 | 19,5 | 19,7 | 18,7 | 18,8 | 19,2 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | -0,5 | -0,4 | 0,43589 | 0,19494 | 2,81236 |
| 58,6 | 19,9 | 19,4 | 19,2 | 19,5 | 18,5 | 19,3 | 0,6 | 0,1 | -0,1 | 0,2 | -0,8 | 0,51478 | 0,23022 | 3,30415 |
| 54,4 | 19,2 | 19,5 | 19,7 | 19,2 | 18,9 | 19,3 | -0,1 | 0,2 | 0,4 | -0,1 | -0,4 | 0,30822 | 0,13784 | 1,97833 |
| 49,2 | 18,6 | 19 | 20,2 | 20,1 | 18,6 | 19,3 | -0,7 | -0,3 | 0,9 | 0,8 | -0,7 | 0,79373 | 0,35496 | 5,09457 |
| 48,2 | 18,9 | 19,2 | 20 | 19,2 | 19,2 | 19,3 | -0,4 | -0,1 | 0,7 | -0,1 | -0,1 | 0,41231 | 0,18439 | 2,64644 |

| $t_{\text{НК}}$ | $t_{\text{БК}1}$ | $t_{\text{БК}2}$ | $t_{\text{БК}3}$ | $t_{\text{БК}4}$ | $t_{\text{БК}5}$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|---------|---------|---------|
| 46,5 | 22,8 | 21,7 | 21,3 | 23 | 21,2 | 22 | 0,8 | -0,3 | -0,7 | 1 | -0,8 | 0,84558 | 0,37815 | 4,7613 |
| 49,6 | 21,8 | 20,6 | 21,4 | 22 | 22,2 | 21,6 | 0,2 | -1 | -0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,63246 | 0,28284 | 3,6272 |
| 50,5 | 22,1 | 21,8 | 21,6 | 22,1 | 20,9 | 21,7 | 0,4 | 0,1 | -0,1 | 0,4 | -0,8 | 0,49497 | 0,22136 | 2,82565 |
| 49,6 | 21 | 21,5 | 22,1 | 21,8 | 22,1 | 21,7 | -0,7 | -0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,46368 | 0,20736 | 2,647 |
| 45,7 | 22,3 | 21,2 | 20,4 | 20,4 | 22,2 | 21,3 | 1 | -0,1 | -0,9 | -0,9 | 0,9 | 0,92736 | 0,41473 | 5,39342 |
| 44,4 | 21,9 | 21,6 | 21,1 | 20,3 | 21,1 | 21,2 | 0,7 | 0,4 | -0,1 | -0,9 | -0,1 | 0,60828 | 0,27203 | 3,55435 |

Приложение II
(обязательное)

Оценка технико-экономических показателей депарафинизатора нефти

К главной задаче проектирования можно причислить рост экономической эффективности оборудования, которая, в первую очередь, обусловлена его реальной отдачей, показателями надежности, трудозатратами операторов при эксплуатации, его энергоемкостью и ремонтной стоимостью.

Определение капитальных затратных вложений на практическую реализацию разработанного агрегата.

$K_{\text{обор}}$ – стоимость агрегата, равная 1 500 000 рублей.

n – число установок в комплексе равно 6 шт;

$K_{\text{тр}}$ – затраты на транспортирование аппаратуры (7% от стоимости оборудования); $K_{\text{тр}} = 6 \cdot 1\,500\,000 \cdot 0,07 = 630\,000$ рублей.

$K_{\text{м}}$ – экономические потери при монтаже аппаратов (10% от стоимости монтируемой техники); $K_{\text{м}} = 6 \cdot 1\,500\,000 \cdot 0,10 = 900\,000$ рублей, $K_{\text{общ}} = 6 \cdot 1\,500\,000 + 630\,000 + 900\,000 = 10\,530\,000$ руб.

Затраты на приобретение вспомогательных материалов, используемых при их составляют около 3% от стоимости аппаратного обеспечения:

$$C_{\text{дм}} = 3\% \text{ от } K_{\text{обр}}, \quad (1)$$

$$C_{\text{дм}} = 1500000 \cdot 0,3 = 450\,000 \text{ руб.}$$

Стоимость малоценной техники

Любой сотрудник пользуется инструментом, используемым для эксплуатации техники, причем затраты обусловлены из соотношения 500 рублей на одного сотрудника.

$$C_u = 3Ц_{\text{мци}} \quad (2)$$

$$C_u = 1\,500 \text{ руб.}$$

Затраты при использовании электрической энергии при эксплуатации аппаратов.

Ежегодные затраты на использование электрической энергии:

$$A = N_c \cdot K_c \cdot T_c, \quad (3)$$

где N_c – общая мощность приводных станций, кВт, $K_c = 0,65$ параметр одновременности, T_c – ежегодное число рабочих часов.

$$T_c = 365 K_c, 24, \quad (4)$$

$$\text{где } K_3 = \frac{T_k - (T_{\text{рем}} + T_{\text{орг}})}{T_k};$$

K_3 – эксплуатационный параметр;

T_k – число часов в году, $T=8760$ ч.;

$T_{\text{рем}}$ – продолжительность ремонтных работ, ч.;

$T_{\text{орг}}$ – продолжительность простоев, ч.;

$$K_3 = \frac{8760 - (175 + 25)}{8760} = 0,977$$

$$T = 365 \cdot 0,977 \cdot 24 = 8558,5 \text{ ч.}$$

$$A = 20 \cdot 0,65 \cdot 8558,5 = 111260,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$$

Ежегодные электророзэнергетические затраты:

$$C_3 = C_3 \cdot A = 3 \cdot 111260,5 = 333781,5 \text{ руб.}, \quad (5)$$

где $C_{\text{осв}}$ – цена затрат на освещение;

$$C_{\text{осв}} = K_{\text{эл}} \cdot A_{\text{осв}}; \quad (6)$$

$$A_{\text{осв}} = N_{\text{кв.м}} F_{\text{осв}} T_{\text{осв}}, \quad (7)$$

$N_{\text{кв.м}} = 0,02$ кВт - освещенность 1 м^2 производственной площади, $F = 80 \text{ м}^2$ – площадь освещаемой площадки; $T_{\text{осв}}$ – ежегодное общее число рабочих часов работы осветительных приборов;

$$T_{\text{осв}} = D_{\text{раб}} T_{\text{осв.д}}, \quad (8)$$

где $D_{\text{раб}}=364$ дней – ежегодная продолжительность функционирования установки; $T_{\text{осв.д}} = 10$ часов – ежедневная продолжительность функционирования осветительных приборов. $T_{\text{осв}} = 364 \cdot 10 = 3640$ часов; $K_{\text{эл}} = 4,84$ руб. – цена 1 кВт часа электрической энергии.

$$C_{\text{осв}} = 4,84 \cdot 0,02 \cdot 80 \cdot 364 \cdot 10 = 18188 \text{ руб.}$$

Стоимость трудозатрат.

Вычислим ежемесячный фонд оплаты труда персонала, обслуживающего

установку:

$$\Phi ЗП_{\text{м}} = ЗП_{\text{р}} \cdot ТР \cdot n_{\text{скв}} = 22500 \cdot 1,25 \cdot 6 = 168\,750 \text{ руб.}, \quad (9)$$

где $ЗП_{\text{р}}$ – средняя ежемесячная оплата труда рабочего; $ТР$ – трудоемкость при подготовке нефтепродуктов, чел/э.; $n_{\text{скв}}$ – число термических гидроциклонов.

Ежегодный фонд оплаты труда персонала, обслуживающего установку:

$$\Phi ЗП_{\text{г}} = \Phi ЗП_{\text{м}} \cdot 6 = 168\,750 \cdot 6 = 1\,012\,500 \text{ руб.}, \quad (10)$$

Определение отчислений во внебюджетные фонды.

Вычисляем отчисления на социальное страхование (30,2% от $\Phi ЗП_{\text{г}}$):

$$ЗП_{\text{страх}} = 1\,012\,500 \cdot 0,302 = 305\,775 \text{ руб.}$$

Общий ежегодный фонд оплаты труда будет равен:

$$\Phi ЗП_{\text{сум}} = \Phi ЗП_{\text{г}} + ЗП_{\text{страх}} = 1\,012\,500 + 305\,775 = 1\,318\,275 \text{ руб.} \quad (11)$$

Амортизационные отчисления.

Амортизационные отчисления в год равны 15% от стоимости оборудования.

$$А = 6 \cdot 1\,500\,000 \cdot 0,15 = 1\,350\,000 \text{ руб.}$$

Отчисления на содержание оборудования и текущие ремонтные работы, которые составляют 24% и 5% от стоимости оборудования соответственно:

$$С_{\text{со}} = К_{\text{обор}} \cdot 24\% = 1\,500\,000 \cdot 0,24 = 360\,000 \text{ руб.}$$

$$С_{\text{рем}} = 1\,500\,000 \cdot 0,05 = 75\,000 \text{ руб.}$$

Отчисления на технику безопасности и охрану труда вычисляют с учетом средних затрат на одного работника в размере 1500 руб. составляют:

$$З_{\text{охр}} = 3 \cdot 1500 = 4500 \text{ руб.}$$

Отчисления на технику безопасности и охрану труда вычисляют с учетом средних затрат на одного работника в размере 1500 руб. составляют в месяц:

$$З_{\text{охр}} = 3 \cdot 1500 = 4500 \text{ руб.}$$

Итого отчисления составляют: 4 240 000 руб.

Определение ежегодного экономического эффекта.

Общие капитальные затраты составляют $К = 10\,530\,000$ руб.

Годовая выручка равна:

$$P_T = 13500 \cdot 3467,5 = 46811250 \text{руб}$$

Ежегодная валовая прибыль составляет:

$$\Pi_B = P_T - Z = 46811250 - 4240000 = 42571250 \text{руб.}$$

Ежегодная прибыль с учетом налога на нее, составляющего 20% равна:

$$\Pi_H = 42571250 \cdot 0,8 = 34057000 \text{руб.}$$

В 1-ый год функционирования опытного стенда затраты являются суммой капитальных вложений на его внедрение и производственных издержек.

Срок окупаемости проектных работ вычисляем как отношение капитальных затрат, составляющих 10530000 руб. и стоимостной отдачи, определяемой успешной реализацией проекта, равной 38331250 руб.

$$PP = 10530000 / 38331250 \cdot 12 = 3,3 \text{ месяца.}$$

Таким образом, проект экономически оправдан. Суммарные капитальные вложения на приобретение новой установки составляют 10 530 000 руб. Ежегодная прибыль – 42 571 250 млн. руб. при сроке окупаемости равном 3 месяца 10 дней.

Приложение Р
(обязательное)

Результаты экспериментальных исследований по растворению технического парафина в н-гексане при его различных температурах

| m_{oc1} | m_{oc2} | m_{oc3} | m_{oc4} | m_{oc5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|------|------|------|------|------|---------|---------|----------|
| 8,9 | 8,2 | 8,8 | 8,1 | 8,5 | 8,5 | 0,4 | -0,3 | 0,3 | -0,4 | 0 | 0,35355 | 0,15811 | 5,15265 |
| 4,6 | 4,8 | 4,8 | 4,6 | 4,7 | 4,7 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 2,63571 |
| 2,8 | 2,8 | 3 | 3 | 2,9 | 2,9 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 4,27166 |
| 6,9 | 7,1 | 7,5 | 7 | 7,5 | 7,2 | -0,3 | -0,1 | 0,3 | -0,2 | 0,3 | 0,28284 | 0,12649 | 4,86639 |
| 3,5 | 3,3 | 3,3 | 3,5 | 3,4 | 3,4 | 0,1 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 3,64348 |
| 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 30,96954 |
| 6,8 | 6,3 | 6,4 | 6,6 | 6,4 | 6,5 | 0,3 | -0,2 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,2 | 0,08944 | 3,81164 |
| 2,7 | 2,7 | 2,9 | 2,9 | 2,8 | 2,8 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 4,42422 |
| 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,2 | 0,14142 | 0,06325 | 58,39673 |

Приложение С**(обязательное)**

Результат экспериментальных исследований по определению плотностных характеристик

для гексанового раствора

| ρ_1 | ρ_2 | ρ_3 | ρ_4 | ρ_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|------|-----|------|-----|---------|--------|---------|
| 650 | 647,2 | 649,8 | 647,8 | 650,2 | 649 | 1 | -1,8 | 0,8 | -1,2 | 1,2 | 1,39284 | 0,6229 | 0,26586 |

для конечного парафинового продукта

| ρ_1 | ρ_2 | ρ_3 | ρ_4 | ρ_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----|------|-----|-----|------|-----|---------|---------|---------|
| 895,4 | 900,3 | 898,2 | 896,3 | 899,8 | 898 | -2,6 | 2,3 | 0,2 | -1,7 | 1,8 | 2,13424 | 0,95446 | 0,29442 |

Приложение Т
(обязательное)

Результаты по экспериментальному определению ТФХ объекта исследования

| c_{M1} | c_{M2} | c_{M3} | c_{M4} | c_{M5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|----------|----------|---------|
| 2382 | 2315 | 2254 | 2387 | 2267 | 2321 | 61 | -6 | -67 | 66 | -54 | 62,28563 | 27,85498 | 3,32436 |

| $a1$ | $a2$ | $a3$ | $a4$ | $a5$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|---------|---------|---------|
| 22,41 | 23,15 | 22,29 | 22,3 | 22,8 | 22,59 | -0,18 | 0,56 | -0,3 | -0,29 | 0,21 | 0,37557 | 0,16796 | 2,05952 |

| $\lambda1$ | $\lambda2$ | $\lambda3$ | $\lambda4$ | $\lambda5$ | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|------------|------------|------------|------------|------------|------|------|-------|-------|-------|------|---------|---------|---------|
| 0,35 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,36 | 0,34 | 0,01 | -0,01 | -0,01 | -0,01 | 0,02 | 0,01414 | 0,00632 | 5,15265 |

Приложение У
(обязательное)

Экспериментально полученные значения коэффициента теплоемкости исследуемого раствора
при разных концентрациях растворителя

| C_T | C_{M1} | C_{M2} | C_{M3} | C_{M4} | C_{M5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|----------|----------|---------|
| 91 | 2381 | 2299 | 2270 | 2338 | 2317 | 2321 | 60 | -22 | -51 | 17 | -4 | 41,80311 | 18,69492 | 2,23115 |
| 80 | 2362 | 2480 | 2353 | 2452 | 2418 | 2413 | -51 | 67 | -60 | 39 | 5 | 55,30823 | 24,73459 | 2,8394 |
| 70 | 2377 | 2427 | 2493 | 2389 | 2419 | 2421 | -44 | 6 | 72 | -32 | -2 | 45,23273 | 20,22869 | 2,31448 |
| 60 | 2466 | 2422 | 2496 | 2458 | 2543 | 2477 | -11 | -55 | 19 | -19 | 66 | 45,34314 | 20,27807 | 2,26767 |
| 50 | 2630 | 2584 | 2574 | 2549 | 2543 | 2576 | 54 | 8 | -2 | -27 | -33 | 34,64823 | 15,49516 | 1,66621 |

Приложение Ф**(обязательное)**

Результаты экспериментального исследования максимальной скорости теплоносителя

при концентрировании исследуемого раствора

| ω_{sr1} | ω_{sr2} | ω_{sr3} | ω_{sr4} | ω_{sr5} | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|---------|----------|
| 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,04472 | 20,64636 |

Приложение X
(обязательное)

Экспериментальное определение растворившегося парафина в гексане

| τ, c | α_1 | α_2 | α_3 | α_4 | α_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0,239 | 0,239 | 0,241 | 0,241 | 0,24 | 0,24 | -0,001 | -0,001 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0,001 | 0,00045 | 0,51616 |
| 20 | 0,424 | 0,417 | 0,422 | 0,418 | 0,419 | 0,42 | 0,004 | -0,003 | 0,002 | -0,002 | -0,001 | 0,00292 | 0,0013 | 0,85991 |
| 30 | 0,566 | 0,558 | 0,559 | 0,557 | 0,56 | 0,56 | 0,006 | -0,002 | -0,001 | -0,003 | 0 | 0,00354 | 0,00158 | 0,7821 |
| 40 | 0,733 | 0,743 | 0,746 | 0,739 | 0,739 | 0,74 | -0,007 | 0,003 | 0,006 | -0,001 | -0,001 | 0,0049 | 0,00219 | 0,8201 |
| 50 | 0,812 | 0,822 | 0,819 | 0,826 | 0,821 | 0,82 | -0,008 | 0,002 | -0,001 | 0,006 | 0,001 | 0,00515 | 0,0023 | 0,77769 |
| 60 | 0,879 | 0,879 | 0,882 | 0,884 | 0,876 | 0,88 | -0,001 | -0,001 | 0,002 | 0,004 | -0,004 | 0,00308 | 0,00138 | 0,43388 |
| 75 | 0,909 | 0,905 | 0,912 | 0,917 | 0,907 | 0,91 | -0,001 | -0,005 | 0,002 | 0,007 | -0,003 | 0,00469 | 0,0021 | 0,63851 |
| 90 | 0,932 | 0,945 | 0,939 | 0,949 | 0,935 | 0,94 | -0,008 | 0,005 | -0,001 | 0,009 | -0,005 | 0,007 | 0,00313 | 0,9225 |
| 105 | 0,959 | 0,945 | 0,948 | 0,957 | 0,941 | 0,95 | 0,009 | -0,005 | -0,002 | 0,007 | -0,009 | 0,00775 | 0,00346 | 1,01006 |
| 120 | 0,953 | 0,959 | 0,968 | 0,959 | 0,961 | 0,96 | -0,007 | -0,001 | 0,008 | -0,001 | 0,001 | 0,00539 | 0,00241 | 0,6949 |
| 150 | 0,981 | 0,973 | 0,989 | 0,981 | 0,976 | 0,98 | 0,001 | -0,007 | 0,009 | 0,001 | -0,004 | 0,00608 | 0,00272 | 0,7689 |
| 180 | 0,996 | 0,986 | 0,993 | 0,994 | 0,981 | 0,99 | 0,006 | -0,004 | 0,003 | 0,004 | -0,009 | 0,00628 | 0,00281 | 0,78643 |

| τ, c | α_1 | α_2 | α_3 | α_4 | α_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0,139 | 0,139 | 0,141 | 0,139 | 0,142 | 0,14 | -0,001 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | 0,002 | 0,00141 | 0,00063 | 1,25136 |
| 20 | 0,259 | 0,262 | 0,259 | 0,261 | 0,259 | 0,26 | -0,001 | 0,002 | -0,001 | 0,001 | -0,001 | 0,00141 | 0,00063 | 0,67381 |
| 30 | 0,473 | 0,469 | 0,467 | 0,473 | 0,468 | 0,47 | 0,003 | -0,001 | -0,003 | 0,003 | -0,002 | 0,00283 | 0,00126 | 0,74549 |
| 40 | 0,604 | 0,594 | 0,599 | 0,599 | 0,604 | 0,6 | 0,004 | -0,006 | -0,001 | -0,001 | 0,004 | 0,00418 | 0,00187 | 0,8637 |
| 50 | 0,689 | 0,692 | 0,688 | 0,691 | 0,69 | 0,69 | -0,001 | 0,002 | -0,002 | 0,001 | 0 | 0,00158 | 0,00071 | 0,28387 |
| 60 | 0,727 | 0,719 | 0,716 | 0,722 | 0,716 | 0,72 | 0,007 | -0,001 | -0,004 | 0,002 | -0,004 | 0,00464 | 0,00207 | 0,79778 |
| 75 | 0,739 | 0,745 | 0,734 | 0,739 | 0,743 | 0,74 | -0,001 | 0,005 | -0,006 | -0,001 | 0,003 | 0,00424 | 0,0019 | 0,71023 |
| 90 | 0,759 | 0,767 | 0,761 | 0,759 | 0,754 | 0,76 | -0,001 | 0,007 | 0,001 | -0,001 | -0,006 | 0,00469 | 0,0021 | 0,76453 |
| 105 | 0,809 | 0,811 | 0,808 | 0,805 | 0,817 | 0,81 | -0,001 | 0,001 | -0,002 | -0,005 | 0,007 | 0,00447 | 0,002 | 0,68395 |
| 120 | 0,861 | 0,867 | 0,857 | 0,863 | 0,852 | 0,86 | 0,001 | 0,007 | -0,003 | 0,003 | -0,008 | 0,00574 | 0,00257 | 0,82747 |
| 135 | 0,895 | 0,889 | 0,884 | 0,892 | 0,89 | 0,89 | 0,005 | -0,001 | -0,006 | 0,002 | 0 | 0,00406 | 0,00182 | 0,56539 |
| 150 | 0,949 | 0,932 | 0,941 | 0,939 | 0,939 | 0,94 | 0,009 | -0,008 | 0,001 | -0,001 | -0,001 | 0,00608 | 0,00272 | 0,80162 |
| 165 | 0,967 | 0,957 | 0,954 | 0,956 | 0,966 | 0,96 | 0,007 | -0,003 | -0,006 | -0,004 | 0,006 | 0,00604 | 0,0027 | 0,7796 |
| 180 | 0,962 | 0,969 | 0,979 | 0,972 | 0,968 | 0,97 | -0,008 | -0,001 | 0,009 | 0,002 | -0,002 | 0,0062 | 0,00277 | 0,79242 |
| 200 | 0,992 | 0,986 | 0,999 | 0,987 | 0,986 | 0,99 | 0,002 | -0,004 | 0,009 | -0,003 | -0,004 | 0,00561 | 0,00251 | 0,70229 |
| 225 | 0,996 | 0,985 | 0,986 | 0,997 | 0,986 | 0,99 | 0,006 | -0,005 | -0,004 | 0,007 | -0,004 | 0,00596 | 0,00266 | 0,74554 |

Приложение Ц
(обязательное)

Данные по экспериментальному исследованию процесса концентрирования

При $T_M=40^\circ\text{C}$

| h_M | τ_1 | τ_2 | τ_3 | τ_4 | τ_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|---------|
| 0,0005 | 168 | 161 | 164 | 168 | 164 | 165 | 3 | -4 | -1 | 3 | -1 | 3 | 1,34164 | 2,25233 |
| 0,001 | 268 | 277 | 281 | 280 | 269 | 275 | -7 | 2 | 6 | 5 | -6 | 6,12372 | 2,73861 | 2,75853 |
| 0,0015 | 387 | 381 | 383 | 371 | 378 | 380 | 7 | 1 | 3 | -9 | -2 | 6 | 2,68328 | 1,95597 |

При $T_M=60^\circ\text{C}$

| h_M | τ_1 | τ_2 | τ_3 | τ_4 | τ_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|---------|
| 0,0005 | 158 | 153 | 154 | 153 | 157 | 155 | 3 | -2 | -1 | -2 | 2 | 2,34521 | 1,04881 | 1,87432 |
| 0,001 | 263 | 259 | 262 | 263 | 253 | 260 | 3 | -1 | 2 | 3 | -7 | 4,24264 | 1,89737 | 2,02143 |
| 0,0015 | 346 | 332 | 350 | 335 | 337 | 340 | 6 | -8 | 10 | -5 | -3 | 7,64853 | 3,42053 | 2,78672 |

При $T_M=70^\circ\text{C}$

| h_M | τ_1 | τ_2 | τ_3 | τ_4 | τ_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|---------|
| 0,0005 | 153 | 151 | 146 | 148 | 152 | 150 | 3 | 1 | -4 | -2 | 2 | 2,91548 | 1,30384 | 2,40776 |
| 0,001 | 247 | 255 | 249 | 247 | 252 | 250 | -3 | 5 | -1 | -3 | 2 | 3,4641 | 1,54919 | 1,71651 |
| 0,0015 | 322 | 318 | 319 | 324 | 317 | 320 | 2 | -2 | -1 | 4 | -3 | 2,91548 | 1,30384 | 1,12864 |

Приложение Ш
(обязательное)

Результаты экспериментов по определению величины удельной теплоты парообразования исследуемого раствора
для первого эксперимента

| № | m_1 | m_2 | m_3 | m_4 | m_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1 | 6,386 | 6,121 | 6,296 | 6,149 | 6,403 | 6,271 | 0,115 | -0,15 | 0,025 | -0,122 | 0,132 | 0,13101 | 0,05859 | 2,58806 |
| 2 | 6,397 | 6,27 | 6,205 | 6,306 | 6,247 | 6,285 | 0,112 | -0,015 | -0,08 | 0,021 | -0,038 | 0,07255 | 0,03245 | 1,42997 |
| 3 | 6,111 | 6,266 | 6,314 | 6,277 | 6,347 | 6,263 | -0,152 | 0,003 | 0,051 | 0,014 | 0,084 | 0,09078 | 0,0406 | 1,79562 |
| 4 | 6,171 | 6,264 | 6,367 | 6,434 | 6,154 | 6,278 | -0,107 | -0,014 | 0,089 | 0,156 | -0,124 | 0,12174 | 0,05444 | 2,4021 |
| 5 | 6,367 | 6,163 | 6,348 | 6,376 | 6,091 | 6,269 | 0,098 | -0,106 | 0,079 | 0,107 | -0,178 | 0,13249 | 0,05925 | 2,61805 |

для второго эксперимента

| № | m_1 | m_2 | m_3 | m_4 | m_5 | x | dx1 | dx2 | dx3 | dx4 | dx5 | Sn | Sx | Ex |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1 | 6,089 | 6,294 | 6,169 | 6,156 | 6,222 | 6,186 | -0,097 | 0,108 | -0,017 | -0,03 | 0,036 | 0,07674 | 0,03432 | 1,53682 |
| 2 | 6,162 | 6,246 | 6,163 | 6,17 | 6,229 | 6,194 | -0,032 | 0,052 | -0,031 | -0,024 | 0,035 | 0,04028 | 0,01801 | 0,80559 |
| 3 | 6,338 | 6,128 | 6,009 | 6,104 | 6,246 | 6,165 | 0,173 | -0,037 | -0,156 | -0,061 | 0,081 | 0,12837 | 0,05741 | 2,57945 |
| 4 | 5,99 | 6,153 | 6,219 | 6,192 | 6,256 | 6,162 | -0,172 | -0,009 | 0,057 | 0,03 | 0,094 | 0,10326 | 0,04618 | 2,07588 |
| 5 | 6,35 | 6,034 | 6,25 | 6,118 | 6,118 | 6,174 | 0,176 | -0,14 | 0,076 | -0,056 | -0,056 | 0,12512 | 0,05596 | 2,51055 |

Приложение Ш (обязательное)

Скриншот программы решения математической модели тепломассопереноса при конвективном концентрировании гексанового раствора, которая выполнена в среде специализированного программного обеспечения Mathcad Professional

ПРОГРАММА РАСЧЕТА ПОЛЕЙ ТЕМПЕРАТУР
с использованием метода конечных разностей по неявной схеме

ОБЪЕКТ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ: Конвективное концентрирование гексанового раствора

Единицы измерения - система СИ

Исходные данные:

1. Толщина слоя, м

$X_n := 0$ - координата слоя, м

$X_k := 0.0015$ - координата слоя, м

$d_e := X_k$ - диаметр частицы, м

2. Начальная концентрация парафина в растворе, кг/кг

$C_n := 0.09$

3. Конечная концентрация парафина в растворе, кг/кг

$C_k := 1.00$

4. Скорость движения теплоносителя, м/с

$w_v := 0.5$

5. Температура теплоносителя, К

$T_{gr} := 343$

6. Плотность теплоносителя, кг/м³

$\rho_v := 1.060$

7. Коэффициент теплопроводности теплоносителя, Вт/(м К)

$\lambda_v := 0.0296$

8. Динамическая вязкость теплоносителя, м²/с

$\mu_v := 20.1 \cdot 10^{-6}$

9. Давление в рабочей камере, Па

$P_v := 101325.0$

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ:

Единицы измерения - система СИ

10. Коэффициент теплоотдачи при вынужденной конвекции:

$$\alpha(w_v) := 4.35 \cdot \left(\rho_v \cdot \frac{w_v}{0.5} \right)^{0.4} \cdot \frac{(\lambda_v^{0.67} \cdot 1009^{0.33}) \cdot 1.004^{0.25}}{(\mu_v^{0.07} \cdot 0.1^{0.2})}$$

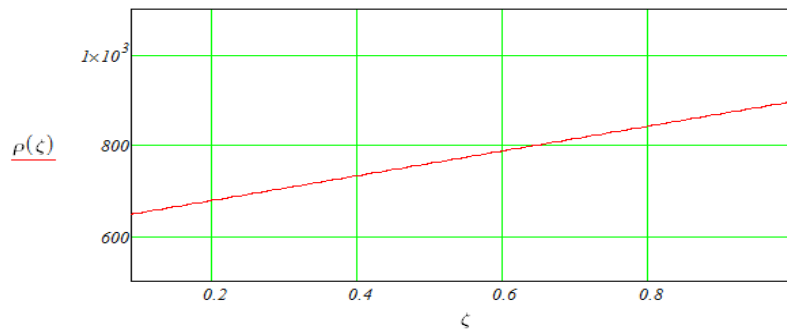
$\alpha(0.5) = 13.95953$

ζ - текущая концентрация сухих веществ материала

$$0.09 \leq \zeta \leq 1.00$$

11. Плотность физическая раствора для реальных диапазонов концентрации парафина в нем:

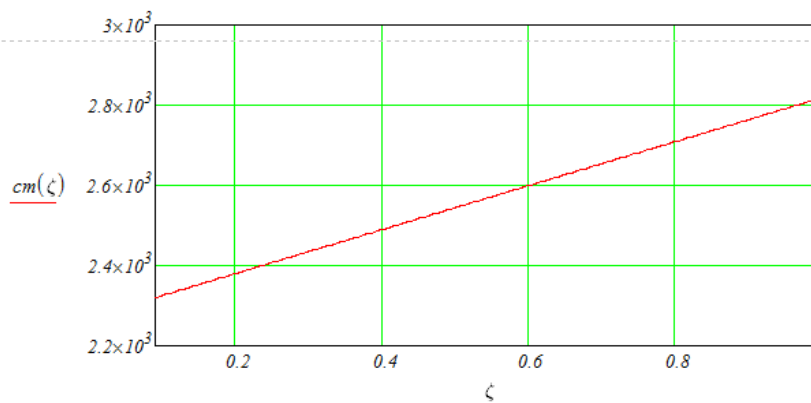
$$\rho(\zeta) := \begin{cases} [898 - 2.7392(1 - \zeta) \cdot 100] & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 1.00 \\ 652 & \text{otherwise} \end{cases}$$



12. Массовая удельная теплоемкость раствора для реальных диапазонов концентрации парафина в нем:

$$cm(\zeta) := \begin{cases} [2820 - 5.4835(1 - \zeta) \cdot 100] & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 1.00 \\ 2820 & \text{otherwise} \end{cases}$$

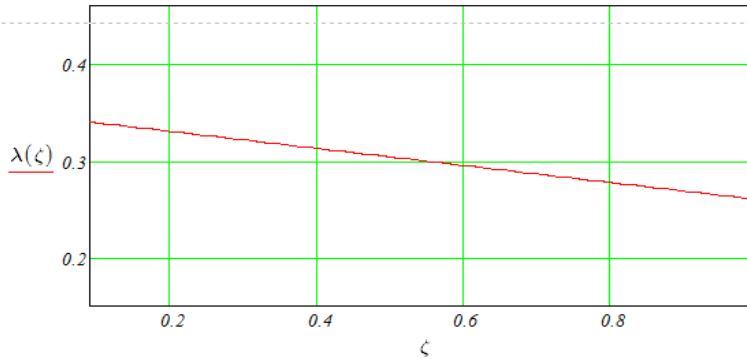
$$cm(0.9) = 2765.16500$$



13. Коэффициент теплопроводности раствора для реальных диапазонов концентрации парафина в нем:

$$\lambda(\zeta) := \begin{cases} [0.00088(1 - \zeta) \cdot 100 + 0.26] & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 1.00 \\ (0.26) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\lambda(1.00) = 0.26000$$

**14. Объемная удельная теплоемкость раствора для реальных диапазонов концентрации парафина в нем:**

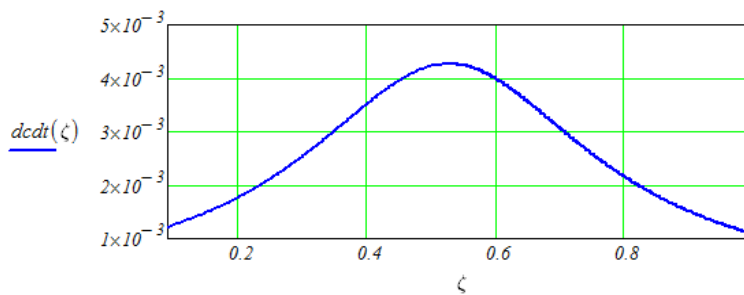
$$cr(\zeta) := \rho(\zeta) \cdot cm(\zeta)$$

15. Коэффициент температуропроводности раствора для реальных диапазонов концентрации парафина в нем:

$$a'(\zeta) := \frac{\lambda(\zeta)}{cr(\zeta)}$$

16. Зависимость скорости концентрирования

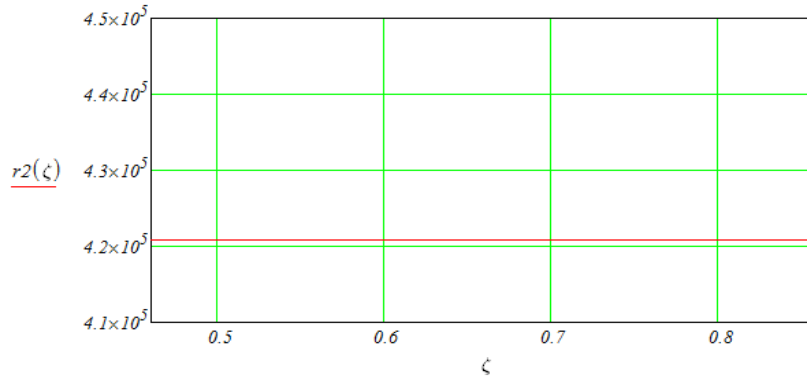
$$dc/dt(\zeta) := \frac{1}{3090.3(\zeta)^2 - 3260.26 \cdot (\zeta) + 1093.71}$$

**17. Энергия, затрачиваемая на фазовый переход для растворителя:**

$$r1 := 420866$$

$$r2(\zeta) := \begin{cases} (420866) & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 0.50 \\ (420866) & \text{if } 0.50 \leq \zeta \leq 1.00 \\ (420866) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$r2(0.9) = 4.20866 \times 10^5$$



18. Решение методом конечных разностей уравнения теплопереноса:

$$A(\zeta) := \frac{a'(\zeta)}{dc dt(\zeta)} \quad B(\zeta) := 0 \quad D(\zeta) := \left(\frac{\rho(\zeta) \cdot r2(\zeta) \cdot \delta}{cr(\zeta)} \right)$$

$$A(0.25) = 9.21973 \times 10^{-5}$$

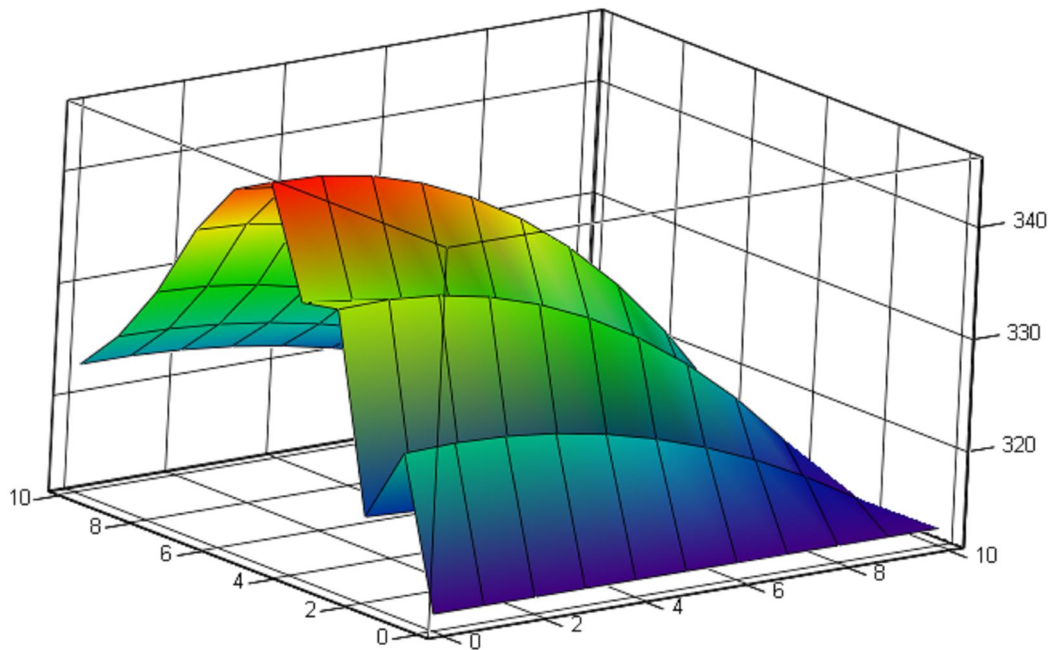
Число узлов сетки по концентрации и радиусу частицы

$$Nc := 10 \quad Nx := 10 \quad i := 0, 1 \dots Nx \quad k := 0, 1 \dots Nc$$

Значение шага сетки по концентрации и радиусу частички

$$\tau := \frac{C_k - C_n}{Nc} \quad h := \frac{X_k - X_n}{Nx} \quad x_i := X_n + i \cdot h \quad cc_k := C_n + k \cdot \tau$$

19. Температурное поле по концентрации и глубине частички:



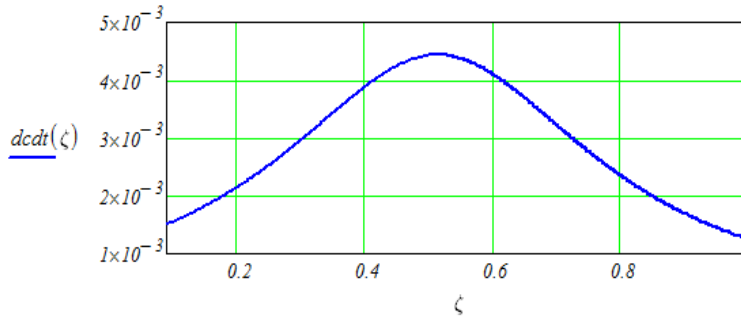
z

20. Значение температур в узловых точках:

| | | | | | | | | | | | |
|------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>z</i> = | 313 | 326.09 | 319.18 | 336.45 | 335.79 | 345.28 | 343.43 | 338.58 | 331.77 | 326.58 | 322.87 |
| | 313 | 326.25 | 318.94 | 336.56 | 335.23 | 345.12 | 342.89 | 338.3 | 331.54 | 326.5 | 322.86 |
| | 313 | 326.08 | 318.6 | 336.16 | 334.24 | 344.34 | 341.74 | 337.54 | 330.92 | 326.15 | 322.62 |
| | 313 | 325.58 | 318.14 | 335.26 | 332.81 | 342.94 | 339.98 | 336.3 | 329.9 | 325.53 | 322.15 |
| | 313 | 324.74 | 317.58 | 333.83 | 330.95 | 340.92 | 337.6 | 334.6 | 328.48 | 324.65 | 321.44 |
| | 313 | 323.56 | 316.92 | 331.87 | 328.67 | 338.25 | 334.63 | 332.43 | 326.66 | 323.5 | 320.5 |
| | 313 | 322.04 | 316.17 | 329.34 | 326.02 | 334.9 | 331.09 | 329.76 | 324.47 | 322.09 | 319.33 |
| | 313 | 320.16 | 315.34 | 326.22 | 323.04 | 330.79 | 327.05 | 326.55 | 321.94 | 320.37 | 317.96 |
| | 313 | 317.93 | 314.46 | 322.45 | 319.79 | 325.84 | 322.59 | 322.75 | 319.12 | 318.33 | 316.4 |
| | 313 | 315.34 | 313.53 | 317.98 | 316.35 | 319.93 | 317.83 | 318.26 | 316.1 | 315.89 | 314.72 |
| | 313 | 312.37 | 312.6 | 312.74 | 312.84 | 312.9 | 312.93 | 312.96 | 312.97 | 312.98 | 312.99 |

16. Зависимость скорости концентрирования

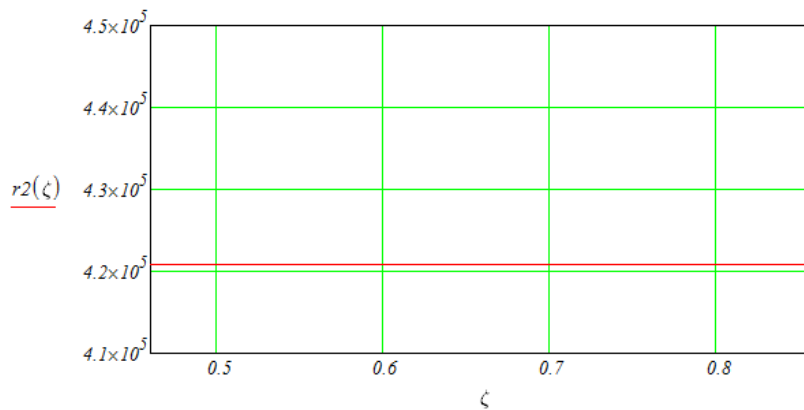
$$dc_{dt}(\zeta) := \frac{1}{2432.19(\zeta)^2 - 2501.36 \cdot (\zeta) + 868.88}$$

**17. Энергия, затрачиваемая на фазовый переход для растворителя:**

$$r1 := 420866$$

$$r2(\zeta) := \begin{cases} (420866) & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 0.50 \\ (420866) & \text{if } 0.50 < \zeta < 1.00 \\ (420866) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$r2(0.9) = 4.20866 \times 10^5$$

**18. Решение методом конечных разностей уравнения теплопереноса:**

$$A(\zeta) := \frac{a'(\zeta)}{dc_{dt}(\zeta)} \quad B(\zeta) := 0 \quad D(\zeta) := \left(\frac{\rho(\zeta) \cdot r2(\zeta)}{cr(\zeta)} \right)$$

$$A(0.25) = 7.72991 \times 10^{-5}$$

Число узлов сетки по концентрации и радиусу частицы

$$N_c := 10 \quad N_x := 10 \quad i := 0, 1 \dots N_x \quad k := 0, 1 \dots N_c$$

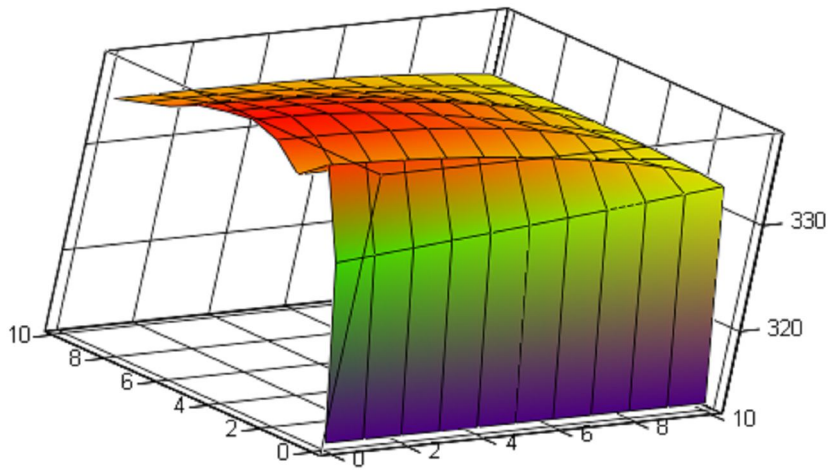
Значение шага сетки по концентрации и радиусу частички

$$\tau := \frac{C_k - C_n}{N_c} \quad h := \frac{X_k - X_n}{N_x} \quad x_i := X_n + i \cdot h \quad c_{sk} := C_n + k \cdot \tau$$

```

z := [ for k ∈ 0, 1..Nx
      | YNx,k ← 333 - 1 · e-(cck-Cn)·5
      | Y0,k ← 0
      | P0,k ← 0
      | q0,k ← 0
      | ψk ← 0
      | for i ∈ 0, 1..Nx
        | Yi,0 ← 313
        | Pi,0 ← 0
        | qi,0 ← 0
        | for k ∈ 0, 1..Nx - 1
          | ψk+1 ← -α(wv) · (Tsr - Y0,k)
          | for i ∈ 0, 1..Nx - 1
            | AAi,k+1 ←  $-\frac{\tau}{2 \cdot h} \cdot \frac{A(cc_{k+1})}{h}$ 
            | BBi,k+1 ←  $\left( \frac{A(cc_{k+1})}{h^2} + \frac{B(cc_{k+1})}{2} \right) \cdot \tau + 1$ 
            | CCi,k+1 ← AAi,k+1
            | DDp ←  $\frac{A(cc_k)}{h^2} \cdot \text{if} \left( i > 0, Y_{i-1,k}, Y_{0,k} + \frac{h}{\lambda(cc_{k+1})} \cdot \psi_{k+1} \right) - \left( B(cc_k) + 2 \cdot \frac{A(cc_k)}{h^2} \right) \cdot Y_{i,k} + \frac{A(cc_k)}{h^2} \cdot Y_{i+1,k}$ 
            | DDi,k+1 ←  $Y_{i,k} + \frac{\tau}{2} \cdot (D(cc_{k+1}) + D(cc_k) + DDp)$ 
            | P0,k+1 ←  $-\frac{AA_{0,k+1} + CC_{0,k+1}}{BB_{0,k+1}}$ 
            | q0,k+1 ←  $\frac{2 \cdot h \cdot AA_{0,k+1} \cdot \psi_{k+1} + DD_{0,k+1} \cdot (-\lambda(cc_{k+1}))}{BB_{0,k+1} \cdot (-\lambda(cc_{k+1}))}$ 
            | for i ∈ 1, 2..Nx - 1
              | Pi,k+1 ←  $\frac{-CC_{i,k+1}}{AA_{i,k+1} \cdot P_{i-1,k+1} + BB_{i,k+1}}$ 
              | qi,k+1 ←  $\frac{DD_{i,k+1} - AA_{i,k+1} \cdot q_{i-1,k+1}}{AA_{i,k+1} \cdot P_{i-1,k+1} + BB_{i,k+1}}$ 
            | for i ∈ Nx - 1, Nx - 2..0
              | Yi,k+1 ← Pi,k+1 · Yi+1,k+1 + qi,k+1
          |
      |
    ]
Y

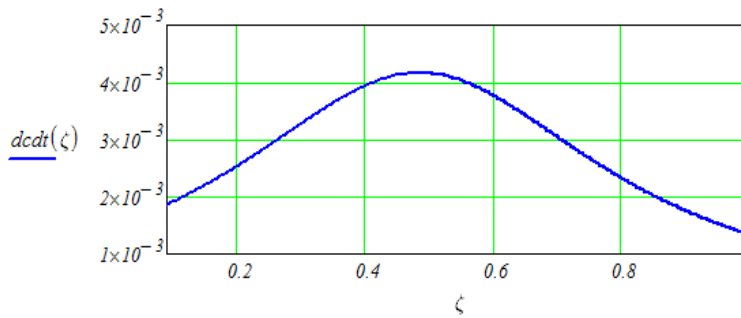
```

19. Температурное поле по концентрации и глубине частички:20. Значение температур в узловых точках:

$$z = \begin{pmatrix} 313 & 328.93 & 337.07 & 335.05 & 337.24 & 338.04 & 337.7 & 337.15 & 335.95 & 335.23 & 334.47 \\ 313 & 329.26 & 336.96 & 335.11 & 337.2 & 338.02 & 337.66 & 337.14 & 335.94 & 335.25 & 334.5 \\ 313 & 329.58 & 336.79 & 335.07 & 337.12 & 337.85 & 337.56 & 337.01 & 335.89 & 335.21 & 334.51 \\ 313 & 329.91 & 336.57 & 334.95 & 336.97 & 337.55 & 337.38 & 336.77 & 335.79 & 335.1 & 334.48 \\ 313 & 330.24 & 336.27 & 334.76 & 336.75 & 337.12 & 337.11 & 336.44 & 335.62 & 334.93 & 334.41 \\ 313 & 330.57 & 335.89 & 334.5 & 336.43 & 336.58 & 336.74 & 336.01 & 335.39 & 334.71 & 334.3 \\ 313 & 330.91 & 335.43 & 334.2 & 336.01 & 335.95 & 336.27 & 335.51 & 335.09 & 334.43 & 334.15 \\ 313 & 331.26 & 334.89 & 333.85 & 335.47 & 335.24 & 335.68 & 334.93 & 334.71 & 334.11 & 333.95 \\ 313 & 331.62 & 334.24 & 333.48 & 334.77 & 334.48 & 334.94 & 334.29 & 334.24 & 333.75 & 333.7 \\ 313 & 331.99 & 333.48 & 333.11 & 333.91 & 333.69 & 334.04 & 333.63 & 333.67 & 333.37 & 333.39 \\ 313 & 332.37 & 332.6 & 332.74 & 332.84 & 332.9 & 332.93 & 332.96 & 332.97 & 332.98 & 332.99 \end{pmatrix}$$

16. Зависимость скорости концентрирования

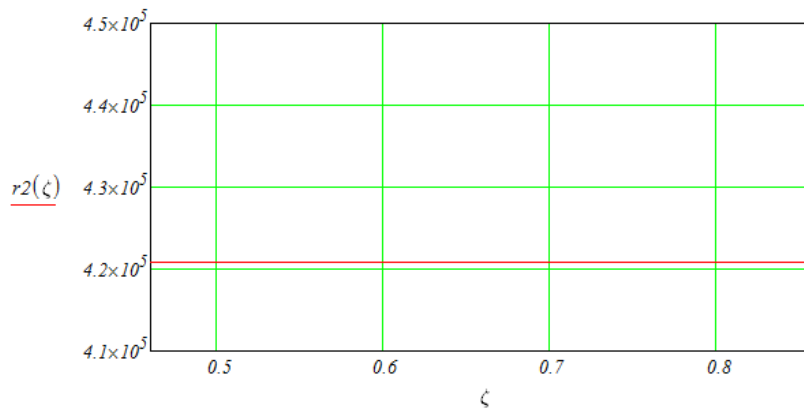
$$dcdt(\zeta) := \frac{1}{1902.69(\zeta)^2 - 1844.68 \cdot (\zeta) + 687.12}$$

**17. Энергия, затрачиваемая на фазовый переход для растворителя:**

$$r1 := 420866$$

$$r2(\zeta) := \begin{cases} (420866) & \text{if } 0.09 \leq \zeta \leq 0.50 \\ (420866) & \text{if } 0.50 \leq \zeta \leq 1.00 \\ (420866) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$r2(0.9) = 4.20866 \times 10^5$$

**18. Решение методом конечных разностей уравнения теплопереноса:**

$$A(\zeta) := \frac{a'(\zeta)}{dcdt(\zeta)} \quad B(\zeta) := 0 \quad D(\zeta) := \left(\frac{\rho(\zeta) \cdot r2(\zeta)}{cr(\zeta)} \right)$$

$$A(0.25) = 6.73944 \times 10^{-5}$$

Число узлов сетки по концентрации и радиусу частицы

$$Nc := 10 \quad Nx := 10 \quad i := 0, 1 \dots Nx \quad k := 0, 1 \dots Nc$$

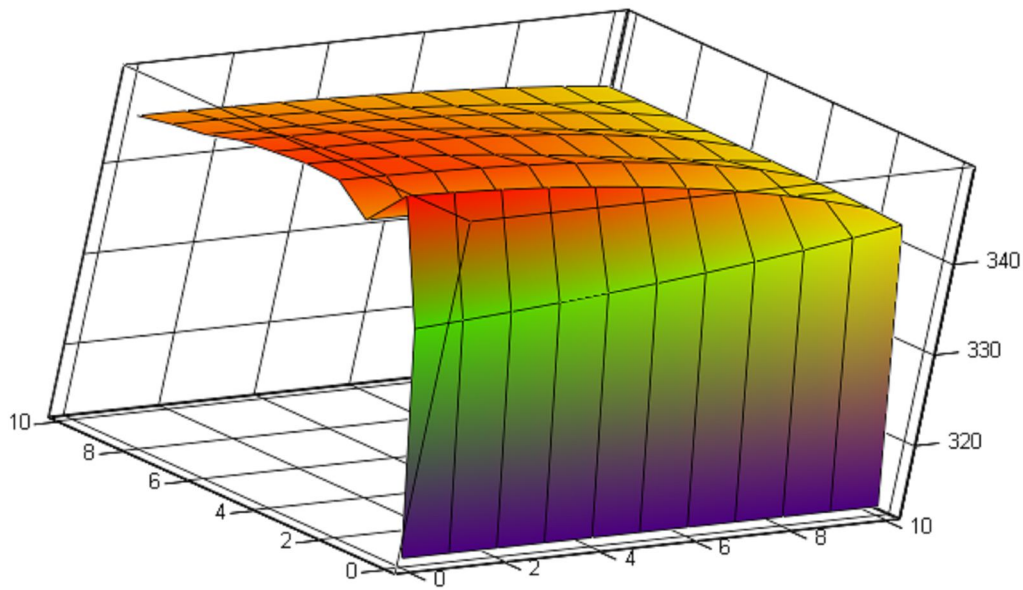
Значение шага сетки по концентрации и радиусу частички

$$\tau := \frac{C_k - C_n}{Nc} \quad h := \frac{X_k - X_n}{Nx} \quad x_i := X_n + i \cdot h \quad c_{sk} := C_n + k \cdot \tau$$


```

z := [
  for k ∈ 0, 1..Nx
  |
  |  $Y_{Nx,k} \leftarrow 343 - 1 \cdot e^{-(cc_k - C_n) \cdot 5}$ 
  |  $Y_{0,k} \leftarrow 0$ 
  |  $P_{0,k} \leftarrow 0$ 
  |  $q_{0,k} \leftarrow 0$ 
  |  $w_k \leftarrow 0$ 
  for i ∈ 0, 1..Nx
  |
  |  $Y_{i,0} \leftarrow 313$ 
  |  $P_{i,0} \leftarrow 0$ 
  |  $q_{i,0} \leftarrow 0$ 
  for k ∈ 0, 1..Nx - 1
  |
  |  $w_{k+1} \leftarrow -\alpha(w_v) \cdot (T_{sr} - Y_{0,k})$ 
  for i ∈ 0, 1..Nx - 1
  |
  |  $AA_{i,k+1} \leftarrow -\frac{\tau}{2 \cdot h} \cdot \frac{A(cc_{k+1})}{h}$ 
  |  $BB_{i,k+1} \leftarrow \left( \frac{A(cc_{k+1})}{h^2} + \frac{B(cc_{k+1})}{2} \right) \cdot \tau + I$ 
  |  $CC_{i,k+1} \leftarrow AA_{i,k+1}$ 
  |  $DDp \leftarrow \frac{A(cc_k)}{h^2} \cdot \text{if} \left( i > 0, Y_{i-1,k}, Y_{0,k} + \frac{h}{\lambda(cc_{k+1})} \cdot w_{k+1} \right) - \left( B(cc_k) + 2 \cdot \frac{A(cc_k)}{h^2} \right) \cdot Y_{i,k} + \frac{A(cc_k)}{h^2} \cdot Y_{i+1,k}$ 
  |  $DD_{i,k+1} \leftarrow Y_{i,k} + \frac{\tau}{2} \cdot (D(cc_{k+1}) + D(cc_k) + DDp)$ 
  |  $P_{0,k+1} \leftarrow -\frac{AA_{0,k+1} + CC_{0,k+1}}{BB_{0,k+1}}$ 
  |  $q_{0,k+1} \leftarrow \frac{2 \cdot h \cdot AA_{0,k+1} \cdot w_{k+1} + DD_{0,k+1} \cdot (-\lambda(cc_{k+1}))}{BB_{0,k+1} \cdot (-\lambda(cc_{k+1}))}$ 
  for i ∈ 1, 2..Nx - 1
  |
  |  $P_{i,k+1} \leftarrow \frac{-CC_{i,k+1}}{AA_{i,k+1} \cdot P_{i-1,k+1} + BB_{i,k+1}}$ 
  |  $q_{i,k+1} \leftarrow \frac{DD_{i,k+1} - AA_{i,k+1} \cdot q_{i-1,k+1}}{AA_{i,k+1} \cdot P_{i-1,k+1} + BB_{i,k+1}}$ 
  for i ∈ Nx - 1, Nx - 2..0
  |
  |  $Y_{i,k+1} \leftarrow P_{i,k+1} \cdot Y_{i+1,k+1} + q_{i,k+1}$ 
  Y
]

```

19. Температурное поле по концентрации и глубине частички:

z

20. Значение температур в узловых точках:

| | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| z = | 313 | 336.64 | 349.68 | 345.4 | 348.17 | 348.36 | 348.05 | 347.67 | 346.68 | 346.19 | 345.49 |
| | 313 | 336.98 | 349.5 | 345.34 | 348.1 | 348.24 | 347.95 | 347.57 | 346.6 | 346.13 | 345.43 |
| | 313 | 337.37 | 349.24 | 345.19 | 347.98 | 347.98 | 347.81 | 347.36 | 346.48 | 345.99 | 345.35 |
| | 313 | 337.8 | 348.87 | 344.97 | 347.8 | 347.58 | 347.6 | 347.04 | 346.31 | 345.77 | 345.23 |
| | 313 | 338.28 | 348.4 | 344.67 | 347.54 | 347.06 | 347.32 | 346.62 | 346.09 | 345.5 | 345.08 |
| | 313 | 338.82 | 347.82 | 344.33 | 347.18 | 346.45 | 346.95 | 346.11 | 345.82 | 345.15 | 344.89 |
| | 313 | 339.4 | 347.1 | 343.96 | 346.7 | 345.75 | 346.48 | 345.53 | 345.47 | 344.76 | 344.65 |
| | 313 | 340.05 | 346.24 | 343.59 | 346.07 | 345.01 | 345.89 | 344.88 | 345.04 | 344.32 | 344.36 |
| | 313 | 340.75 | 345.21 | 343.24 | 345.24 | 344.25 | 345.13 | 344.21 | 344.5 | 343.86 | 344.01 |
| | 313 | 341.52 | 344.01 | 342.95 | 344.18 | 343.52 | 344.17 | 343.55 | 343.83 | 343.4 | 343.56 |
| | 313 | 342.37 | 342.6 | 342.74 | 342.84 | 342.9 | 342.93 | 342.96 | 342.97 | 342.98 | 342.99 |