

# НЕФТЯНОЙ АНТИСЕПТИК ДЛЯ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЖТК - ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАМЕНИТЕЛЬ ВЫСОКОТОКСИЧНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО МАСЛА

Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков  
(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

В статье представлены результаты исследований по разработке нефтяного антисептика для защиты древесины от гниения. Новый нефтяной антисептик ЖТК является высокоэффективным заменителем каменноугольного шпалопропиточного масла и относится к веществам 4-го класса опасности (малоопасный). Кроме того, антисептик для пропитки древесины ЖТК обладает низкой температурой застывания (минус 2...минус 30°C).

**Применение нового нефтяного антисептика ЖТК для консервирования древесины позволит значительно улучшить экологическую и санитарно-гигиеническую ситуацию на шпалопропиточных заводах и прилегающих к ним территориях.**

# НЕФТЯНОЙ АНТИСЕПТИК ДЛЯ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЖТК - ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАМЕНИТЕЛЬ ВЫСОКОТОКСИЧНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО МАСЛА

Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков  
(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

## СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Почти все древесные материалы: для строительства, ремонта железных дорог, для горнорудной промышленности, столбов линии связи и электропередач, с целью увеличения срока их службы необходимо консервировать. Так, например, неконсервированные сосновые шпалы служат не более 6-7 лет, еловые 3 - 4 года, дубовые и лиственные - около 9 - 13 лет. Средний срок службы шпал из древесины хвойных пород, пропитанных каменноугольным маслом, составляет 20 -25 лет.

Из-за недостаточно серьезного отношения к защите лесоматериалов от гниения народное хозяйство России несёт огромные материальные убытки.

В настоящее время для пропитки деревянных шпал и брусьев на шпалопропиточных заводах Российской Федерации применяют каменноугольное шпалопропиточное масло. Каменноугольное шпалопропиточное масло (ГОСТ 2770-74) готовится на основе 1-ой антраце-

новой фракции и поглотительного масла (3:1), образующихся в процессе фракционирования смолы коксования каменных углей.

## **РАЗРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (АНТИСЕПТИКОВ) ДЛЯ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ – АКТУАЛЬНАЯ ПРОБЛЕМА СЕГОДНЯШНЕГО ДНЯ**

Исследования показали, что сильные токсические свойства каменноугольных масел объясняются наличием в их групповом углеводородном составе большого количества би- и полициклических ароматических углеводородов, а также их гетеросоединений, гомологов ряда нафталина, бензола и бензпирена. Однако, следует отметить, что большая концентрация этих соединений является причиной высокой опасности каменноугольного масла. Каменноугольное масло относится ко второму классу опасности (высокоопасное) и оказывает вредное действие на человека и негативно влияет на окружающую среду. При пропитке древесины и остывании готовой продукции происходит выброс вредных веществ в атмосферу. Кроме того, каменноугольное масло обладает высокой (0...5°С) температурой застывания и склонностью к образованию большого количества осадков при транспортировке и хранении.

Учитывая вышесказанное, возникла необходимость в разработке новых антисептических составов, оказывающих менее вредное воздействие на человека и окружающую среду, а также позволяющих расширить сырьевую базу антисептиков для пропитки древесных шпал и брусьев, и существенно улучшить их эксплуатационные свойства.

Перед Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (УГНТУ) Всесоюзным научно-исследовательским институтом железнодорожного транспорта (ВНИИЖТ), а следовательно и МПС РФ, была поставлена задача разработать состав и технологию получения нефтяного антисептика с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами.

## **ТЕОРИТИЧЕСКАЯ БАЗА ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАЩЗРАБОТОК**

В процессе научных исследований по литературным данным теоретически обоснован новый комплексный подход к выбору сырьевых компонентов для производства материалов, предназначенных для пропитки древесины, сочетающий в себе анализ основных эксплуатационных показателей качества шпалопропиточных материалов со сравнительной характеристикой химического состава сырьевых компонентов и эталонного антисептика. Кроме того, при применении нового комплексного подхода учитываются условия службы пропитываемой древесины и биологические особенности микроорганизмов, вызывающих её разрушение.

В процессе эксплуатации древесины наблюдается эффект совместного разрушающего действия атмосферных, биологических и механических факторов. Эти факторы действуют одновременно или в парных сочетаниях. Результатом совместного действия всех факторов являются: провисание, излом, смятие и ускоренное истирание загнивших элементов в условиях службы при стабильных нагрузках, а также повышенная способность загнившей древесины крошиться и осыпаться.

Выбор антисептического препарата для защиты древесины напрямую зависит от многих факторов, среди которых основными являются:

- а) порода древесины и её биологические особенности;
- б) условия эксплуатации пропитываемой древесины;
- в) физико-химические свойства и фунгицидная токсичность антисептического препарата.

Различные классы углеводов по разному воздействуют на процессы жизнедеятельности микробной клетки. По литературным данным выявлено, что наибольшей защищающей способностью от поражения грибами и бактериями обладают азотсодержащие соединения ароматического ряда: гомологи ряда нафталина, хинолин и его гомологи. Показано, что углеводороды ароматического ряда подавляют различные процессы жизнедеятельности живой микробной клетки.

Фенолы и их производные образуют соединения с белковыми структурами микробной клетки, вызывая их денатурацию. Фенолы (особенно нитрофенолы), попадая в клетку, влияют на обмен в системах реакций, обеспечивающих дыхание, и нарушают процессы окислительного фосфорилирования.

Галогензамещённые бензойной кислоты нарушают процессы роста в клетке, сдерживая синтез белковых соединений. Фенооксисоединения действуют непосредственно на процесс митоза – клеточного деления, угнетая воспроизведение живого вещества. Они нарушают деятельность ферментных систем, обеспечивающих процесс дыхания, а также азотный, углеводородный и фосфорный обмены. Хинолины образуют в клетке нерастворимые соединения с двух- и трёхвалентными металлами, связывая и выводя из строя ферменты, управляющие окислительно-восстановительными реакциями.

Соединения пиридина и его гомологов проявляют антимикробные и антибактериальные свойства, действуя на ферменты системы, регулирующие аминокислотный обмен клетки.

При разработке веществ – антисептиков, бактерицидов и фунгицидов руководствуются этими закономерностями.

В процессе разработки рецептуры и технологии промышленного производства нового нефтяного антисептика в основу были положены требования ГОСТ-20022.5-93 «Защита дре-

весины. Автоклавная пропитка маслянистыми защитными средствами» и ГОСТ 2270-74 «Масло каменноугольное для пропитки древесины».

Совокупность требований ГОСТ -20022.5-93 «Защита древесины. Автоклавная пропитка маслянистыми защитными средствами» и ГОСТ 2270-74 «Масло каменноугольное для пропитки древесины» представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Требования к маслянистым пропиточным материалам

Показатель	Требования ГОСТ 20022.5-93	Требования ГОСТ 2270-74
1	2	3
1. Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup> , не более	не нормируется	1130
2. Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, %, не более	не нормируется	0,3
3. Объёмная доля воды, %, не более	0,5	1,5
4. Осадок в масле, нагретом до 35°С, % масс.	не нормируется	отсутствие

Продолжение таблицы 1

1	2	3
5. Вязкость кинематическая при 80°С, мм <sup>2</sup> /с, не более	5,0	не нормируется
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	не менее чем на 5°С выше температуры пропитки	110
Фракционный состав, % об.		
до 210°С, не более	не нормируется	3
до 274 °С	не нормируется	10-35
до 315 °С	не нормируется	30-50
до 360 °С, не менее	не нормируется	70
7. Температура застывания, °С	не нормируется	не нормируется

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сырьевых компонентов для производства нового нефтяного пропиточного материала типа ЖТК впервые было предложено использовать образцы газойлевых фракций, которые получают на промышленной установке каталитического крекинга типа Г-43-107 АО «Уфимский нефтеперерабатывающий завод».

Показатели качества фракций 325-420°С и 420°С и выше представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Показатели качества различных образцов фр.325- 420°С и фр. 420°С и выше

Дата отбора	Пределы выкипания фракции, °С	Наименование показателя			
		$\rho_4^{20}$	$\nu_{80}$ , мм <sup>2</sup> /с	$T_{всп}$ , °С	$T_{заст}$ , °С
1	2	3	4	5	6

22.07.97	325-420	1,047	4,17	157	- 1
	выше 420	1,091	12,16	167	- 6
22.09.97	325-420	1,051	2,73	114	- 17
	выше 420	1,064	4,12	142	-26
14.10.97	325-420	1,045	3,14	130	- 17
	выше 420	1,068	10,49	169	- 7
21.10.97	325-420	1,023	2,41	137	- 17
	выше 420	1,082	7,68	164	- 14
28.10.97	325-420	1,026	2,48	142	- 23
	выше 420	1,075	8,20	163	- 16
3.11.97	325-420	1,045	2,93	144	- 19
	выше 420	1,088	9,94	167	-15
18.11.97	325-420	1,046	3,07	138	- 20
	выше 420	1,062	6,80	167	- 15
25.11.97	325-420	0,999	1,86	132	- 35

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
18.03.98	выше 420	1,072	6,30	148	- 24
	325-420	1,062	4,66	145	- 15
17.09.98	выше 420	1,067	29,77	190	- 2
	325-420	1,044	3,67	144	- 13
24.09.98	выше 420	1,089	9,73	158	0
	325-420	1,057	4,40	127	- 17
	выше 420	1,069	37,15	200	+ 5

Для получения антисептика типа ЖТК с пониженной температурой застывания (минус 25...30°С) в качестве низкозастывающего компонента была использована фр.205-325°С (легкий каталитический газойль).

Данные о качественных показателях фр.205-325°С приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Качественные показатели фр.205-325°С.

Пределы выкипания фракции, °С	Показатель качества			
	$\rho_4^{20}$	$v_{80}$ , мм <sup>2</sup> /с	$T_{всп}$ , °С	$T_{заст}$ , °С
205-325°С	0,780	0.85	100	-25

Для изучения физико-химических свойств исходных образцов газойлевых фракций, отобранных с установки типа Г-43-107 АО «УНПЗ», и полученных на их основе опытных образцов ЖТК, определялись следующие показатели:

- а) плотность по ГОСТ 3900-85;
- б) вязкость кинематическая по ГОСТ 33-82;
- в) температура застывания по ГОСТ 20287-91;
- г) температура вспышки (в открытом тигле) ГОСТ 4333-87;
- д) показатель преломления по ГОСТ 2384-83;
- е) фунгицидная токсичность по ГОСТ 16712-71;
- ж) агрегативная устойчивость;
- з) термическая стабильность;
- и) содержание воды по ГОСТ 2777-74;
- к) содержание механических примесей по ГОСТ 6370-59.

### **Определение агрегативной устойчивости**

Для сопоставительной оценки агрегативной устойчивости образцов антисептика ЖТК и КМ нами предлагается следующая упрощённая методика анализа: испытуемый образец помещается в делительную воронку, где выдерживается в неподвижном состоянии в течение 10, 15, 30, 45 дней при комнатной температуре. По истечении каждого из указанных периодов для всех образцов определяются плотность при 20°C (пикнометрическим методом) и кинематическая вязкость при 80°C у проб, отобранных сверху и снизу делительной воронки. По степени изменения этих показателей можно судить о расслоении опытных образцов. Наличие осадка оценивается так же визуально в проходящем свете.

### **Исследование влияния продолжительности термического**

воздействия

Для проведения этого эксперимента образцы ЖТК были помещены в сушильный шкаф, где выдерживались при температуре 85°C (средняя температура пропитки древесины на ШПЗ) и атмосферном давлении в течение 1, 2, 3, 4 и 5 часов. После каждого из последовательных пяти опытов производился анализ по определению кинематической вязкости образца ЖТК.

Эксперимент над образцами ЖТК в присутствии древесины был проведен следующим образом: в испытуемые образцы антисептика ЖТК погружались образцы сосновой древесины (примерно одинаковой массы и объёма) и выдерживались в рабочей смеси в течение одного часа при средней температуре 85°C и атмосферном давлении. После этого образцы извлекались из антисептика, высушивались и взвешивались. Для каждого образца древесины определялась масса поглощенного антисептика (по разнице между массой образцов древесины до и после опыта) и общее поглощение, в кг/м<sup>3</sup>; для образца антисептика, после извлече-

ния из него древесины, определялась кинематическая вязкость, в  $\text{мм}^2/\text{с}$ , с целью оценки её стабильности в процессе пропитки.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Результаты сопоставительного анализа различных образцов сырьевых компонентов (фр.325-420°C и фр. выше 420°C ) с требованиями ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2270-74 приведены в таблице 4.

Результаты анализа фр.325-420°C и фр. выше 420°C и их смесей представлены в таблице 5.

Основным эксплуатационным показателем для шпалопропиточных материалов, который обеспечивает достаточную проникающую способность защитного состава в древесину, является кинематическая вязкость. По требованиям ГОСТ 20022.5-93 величина кинематической вязкости пропиточного материала, определённой при 80°C, не должна быть более 5  $\text{мм}^2/\text{с}$ . Как видно из данных, приведённых в таблице 2, величина вязкости сырьевых компонентов для производства антисептика ЖТК колеблется в широких пределах.

Таблица 4 Результаты сопоставительного анализа сырьевых компонентов для ЖТК с требованиями ГОСТов

Показатель	Требования ГОСТ 20022.5-93	Требования ГОСТ 2270-74	Опытные образцы				
			Фр. 420°С <sup>+</sup> *	Фр.(325-420°С) <sup>*</sup>	Фр. 420°С <sup>+</sup> **	Фр. 420°С <sup>***</sup>	Фр.(325-420°С) <sup>***</sup>
2. Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	Не норм.	1090-1130	1076,4	1020,0	1046,7	1068,3	974,5
3. Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, % масс.	Не норм.	не более 0,3	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
3. Объёмная доля воды, %	не более 5,0	не более 1,5	следы	следы	следы	следы	следы
4. Осадок в масле, нагретом до 35°С	Не норм.	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
5. Вязкость кинематическая при 80°С, мм <sup>2</sup> /с	не более 5,0	не норм.	7,18	2,46	3,65	7,60	1,67
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С	не менее чем на 5°С выше температуры пропитки	110	169	136	136	113	172
7. Температура застывания, °С	Не норм.	не норм.	- 15	- 15	подвижен при - 25	- 15	подвижен при -25

• Фракция отобрана 12.02.97г.    \*\* Фракция отобрана 11.03.97г.    \*\*\* Фракция отобрана 26.03.97г.

Таблица 5 – Качество исходных компонентов (фр.325-420°C и фр. выше 420°C) и их смесей

Показатель	Фр.(325-420°C)	Фр.420°C <sup>+</sup>	Соотношение фр.(325-420°C) : фр.420°C <sup>+</sup> , в % об.			
			15 : 85	30 : 70	40 : 60	50 : 50
1.Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	1020,0	1076,4	1067,9	1059,4	1053,8	1048,2
2.Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
3.Объёмная доля воды, %	следы	следы	следы	следы	следы	следы
4.Осадок в продукте, нагретом до 35°C	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
5.Вязкость кинематическая при 80°C, мм <sup>2</sup> /с	2,46	7,18	6,06	5,05	4,42	3,98
6.Показатель преломления при 20°C	1,6039	1,6615	1,6529	1,6442	1,6385	1,6327
7.Температура вспышки в открытом тигле, °C	136	169	164	159	156	152
8.Температура застывания, °C	минус 15	минус 15	минус 15	минус 15	минус 15	минус 15

- Фракции(325-420°C) и 420°C<sup>+</sup> отобраны 12.02.97г.

Из данных, приведённых в таблице 4, видно, что только один из промышленных образцов фр.420°С и выше удовлетворяет требованиям ГОСТ 20022.5-93 по величине кинематической вязкости.

На основании данных таблиц 4 и 5 можно заключить, что товарный продукт - антисептик ЖТК, отвечающий всем требованиям ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2770-74, может быть получен из любой пары основа : разбавитель при соблюдении ряда условий:

а) вязкость разбавителя должна быть ниже требований ГОСТ 20022.5-93. Причем, чем ниже вязкость разбавителя, тем меньше соотношение основа : разбавитель, и тем дешевле товарный продукт;

б) оба компонента - основа и разбавитель должны иметь запас по температуре вспышки, определённой в открытом тигле, по сравнению с требованиями ГОСТ 20022.5-93 (температура вспышки обоих компонентов должна быть не ниже 100°С);

в) пара сырьевых компонентов должна иметь близкие плотности.

С помощью пакета прикладных программ для статистической обработки экспериментальных данных «STATISTICA» был проведен анализ адекватности различных уравнений, предназначенных для расчёта вязкости смеси жидких нефтепродуктов. По методу наименьших квадратов найдено численное значение коэффициента С уравнения Вальтера для расчёта соотношения основа : разбавитель в процессе производства антисептика ЖТК.

Результаты анализа адекватности различных математических моделей представлены в таблицах 6-9 и на рисунке 1

Для приближённого расчёта вязкости смеси двух близких по вязкости нефтепродуктов может быть применено уравнение (1)

$$V_{см} = \frac{(m + n) \cdot V_a \cdot V_b}{n \cdot V_a + m \cdot V_b} \quad (1)$$

где  $v_{см}$  – кинематическая вязкость смеси нефтепродуктов, мм<sup>2</sup>/с;

$v_a$  – кинематическая вязкость первого из компонентов смеси, мм<sup>2</sup>/с;

$v_b$  – кинематическая вязкость второго компонента смеси, мм<sup>2</sup>/с;

m и n – содержание каждого из компонентов в смеси, % об.

Таблица-6 Результаты проверки адекватности эмпирического уравнения (1)

Пределы выкипания фракций и их соотношение в смеси, % об.	Кинематическая вязкость смеси, мм <sup>2</sup> /с (эксперимент)	Кинематическая вязкость смеси, мм <sup>2</sup> /с (по уравнению 1)	Абсолютная погрешность вычислений	Относительная погрешность вычислений, %
1	2	3	4	5
Фракция 325-420°С	3,000	3,000	0,000	0
90 : 10	3,380	3,238	0,142	4,20
80 : 20	3,620	3,526	0,094	2,60
70 : 30	4,050	3,872	0,178	4,40
60 : 40	4,740	4,292	0,448	9,45
50 : 50	5,280	4,814	0,466	8,83

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
40 : 60	6,130	5,481	0,649	10,59
30 : 70	7,080	6,363	0,717	10,13
20 : 80	7,690	7,583	0,107	1,39
10 : 90	10,080	9,382	0,698	6,92
Фракция выше 420°C	12,330	12,330	0,000	0
Средняя величина	-	-	0,3354	5,32

Для более точного расчёта вязкости смеси нефтепродуктов применяют уравнение (2)

$$\lg v_{cv} = \sum \lg v_i \cdot x_i \quad (2)$$

Таблица 7-Результаты проверки адекватности эмпирического уравнения (2)

Приделы выкипания фракций и их соотношение в смеси, % об.	Кинематическая вязкость смеси, мм <sup>2</sup> /с (эксперимент)	Кинематическая вязкость смеси, мм <sup>2</sup> /с (по уравнению 2)	Абсолютная погрешность вычислений	Относительная погрешность вычислений, %
Фракция 325-420°C	3,000	3,000	0,000	0,00
90 : 10	3,380	3,445	0,075	2,22
80 : 20	3,620	3,980	0,360	9,94
70 : 30	4,050	4,584	0,534	13,19
60 : 40	4,740	5,280	0,540	11,39
50 : 50	5,280	6,082	0,802	15,19
40 : 60	6,130	7,005	0,875	14,27
30 : 70	7,080	8,069	0,989	13,97
20 : 80	7,690	9,294	1,604	20,92
10 : 90	10,080	10,705	0,625	6,20
Фракция выше 420°C	12,330	12,330	0,000	0,00
Средняя величина	-	-	0,5822	9,75

Наиболее часто для расчета вязкости бинарной смеси нефтепродуктов применяют уравнение Вальтера. На его основе построена номограмма Мольвина - Гурвича

$$\lg \lg(v_{AB} + C) = x_A \lg \lg(v_A + C) + (1 - x_A) \lg \lg(v_B + C) \quad (3)$$

где С – константа уравнения Вальтера (определяется графически);

$v_{AB}$  – кинематическая вязкость смеси, мм<sup>2</sup>/с;

$v_A$  – кинематическая вязкость маловязкого компонента, мм<sup>2</sup>/с;

$v_B$  – кинематическая вязкость более вязкого компонента, мм<sup>2</sup>/с;

$x$  – содержание маловязкого компонента в смеси, об. доли.

Результаты проверки адекватности уравнения (3) представлены в таблице 8

Таблица –8 Результаты проверки адекватности эмпирического уравнения (3)

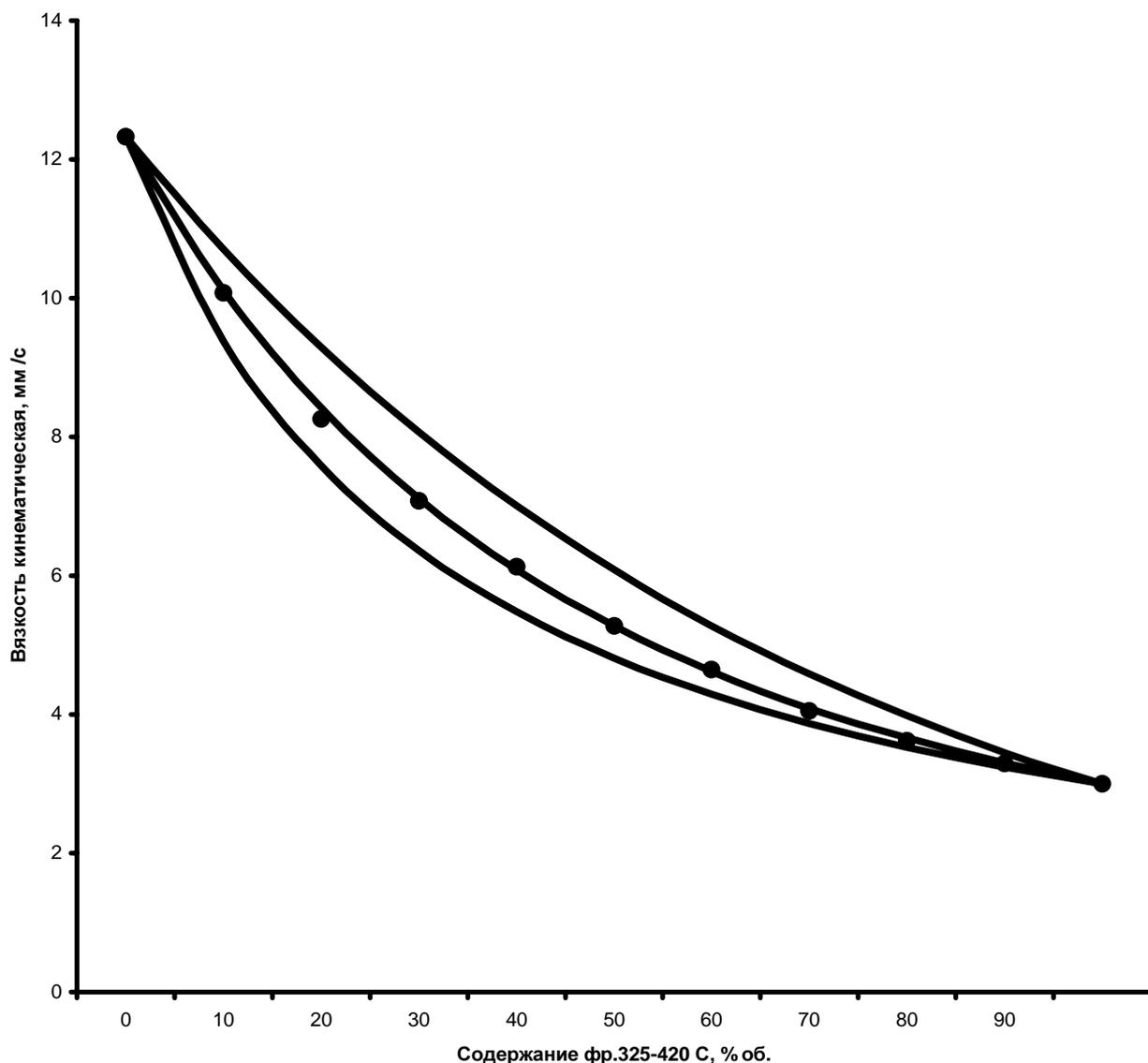
Фракции и их соотношения	Вязкость $v_{80}$ , мм <sup>2</sup> /с (эксперимент)	Константа С уравнения Вальтера	Вязкость $v_{80}$ , мм <sup>2</sup> /с рассчитанная по уравнению Вальтера	Вязкость по уравнению Вальтера при выбранном С	Обсалютная погрешность	Относительная погрешность, %
1	2	3	4	5	6	7
Фр. 325-420°C	3,000	-	3,000	3,000	0,00	0
90 : 10	3,380	-0,050	3,380	3,300	0,08	0,3
80 : 20	3,620	-0,933	3,620	3,660	0,04	9,49
70 : 30	4,050	-0,035	4,050	4,090	0,05	0,42
60 : 40	4,740	0,100	4,740	4,620	-0,12	0,65

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7
50 : 50	5,280	0,030	5,280	5,280	0,00	0
40 : 60	6,130	0,350	6,130	6,090	0,04	2,53
30 : 70	7,080	-0,130	7,080	7,110	-0,03	0,99
20 : 80	7,690	-0,190	7,690	8,420	-0,190	1,10
10 : 90	10,080	1,075	10,080	10,110	-0,03	2,37
Фр. выше 420°C	12,330	-	12,330	12,33	0,00	0
Средняя величина					-0,015	1,62

Таблица 9 – Сравнительная характеристика результатов анализа адекватности различных математических моделей, рекомендуемых для расчёта вязкости смесей жидких нефтепродуктов

Уравнение	Среднеквадратичное отклонение S	Средняя абсолютная погрешность E	Коэффициент корреляции R	Средняя относительная погрешность, %
$v_{см} = \frac{(m+n) \cdot v_a \cdot v_b}{n \cdot v_a + m \cdot v_b}$	0,228	0,3354	0,9830	5,32
$\lg v_{см} = \sum \lg v_i \cdot x_i$	0,4552	0,5822	0,9726	9,75
$\lg \lg(v_{AB} + C) = x_A \lg \lg(v_A + C) + (1 - x_A) \lg \lg(v_B + C)$	0,3988	-0,015	0,9940	1,62



• - экспериментальные точки

1, 2, 3 – значения, полученные по уравнениям (1), (2), (3) – соответственно

Рисунок 1 – Влияние содержания фр. 325-420°С на вязкость смеси фр. 325-420°С и фр. выше 420°С

По результатам анализа адекватности различных уравнений, для расчёта вязкости смеси пары основа : разбавитель при производстве нефтяного антисептика типа ЖТК рекомендуется использовать уравнение Вальтера, приняв константу  $C = -0,2448$ .

Результаты оценки агрегативной устойчивости и стабильности к термическому воздействию сырьевых компонентов для производства нового антисептика ЖТК и их смесей приведены в таблицах 10 и 11.

Результаты экспериментов показали хорошую агрегативную устойчивость нового нефтяного антисептика ЖТК (отсутствие расслоения или осадка) о чем можно судить по постоянству величины плотности и кинематической вязкости с течением времени.

Таблица 10 - Результаты испытаний агрегативной устойчивости каменноугольного масла и ЖТК

Наименование образца	Показатель									
	Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>					Вязкость при 80°С, мм <sup>2</sup> /с				
	Продолжительность эксперимента, дни									
	0	10	15	30	45	0	10	15	30	45
<b>Каменноугольное масло</b>										
Проба, отобранная сверху	1,1068	1,0648	1,0639	1,0598	1,0511	3,1629	3,0012	2,9618	2,8418	2,5625
Проба, отобранная снизу	1,1068	1,1114	1,1123	1,1154	1,1206	3,1629	3,1999	3,2418	3,4629	3,5711
<b>Фракция 195-325°С</b>										
Проба, отобранная сверху	0,9725	0,9725	0,9725	0,9724	0,9725	1,3912	1,3912	1,3912	1,3912	1,3912
Проба, отобранная снизу	0,9725	0,9725	0,9725	0,9724	0,9725	1,3912	1,3912	1,3912	1,3912	1,3912
<b>Фракция 325-420°С</b>										
Проба, отобранная сверху	1,0539	1,0539	1,0540	1,0539	1,0540	5,6720	5,6720	5,6721	5,6720	5,6721
Проба, отобранная снизу	1,0539	1,0539	1,0540	1,0539	1,0540	5,6720	5,6719	5,6720	5,6720	5,6719
<b>Фракция 420°С и выше</b>										
Проба, отобранная сверху	1,1230	1,1231	1,1229	1,1230	1,1231	56,676	56,676	56,676	56,676	56,676
Проба, отобранная снизу	1,1230	1,1231	1,1229	1,1230	1,1231	56,676	56,676	56,676	56,676	56,676
<b>Смесь фр.195-325°С и фр.325-420°С 50 : 50 %</b>										
Проба, отобранная сверху	1,0244	1,0245	1,0245	1,0244	1,0246	2,5161	2,5162	2,5161	2,5161	2,5162
Проба, отобранная снизу	1,0244	1,0245	1,0245	1,0244	1,0246	2,5161	2,5162	2,5161	2,5161	2,5162
<b>Смесь фр.325-420°С и фр. 420°С и выше 50 : 50 %</b>										
Проба, отобранная сверху	1,0892	1,8895	1,0890	1,0892	1,0890	13,954	13,953	13,954	13,952	13,954
Проба, отобранная снизу	1,0892	1,8895	1,0890	1,0892	1,0890	13,954	13,953	13,954	13,952	13,954
<b>Смесь фр.195-325°С и фр. 420°С и выше 50 : 50 %</b>										
Проба, отобранная сверху	1,0432	1,0432	1,0430	1,0431	1,0432	3,9916	3,9917	3,9915	3,9916	3,9915
Проба, отобранная снизу	1,0432	1,0432	1,0430	1,0431	1,0432	3,9916	3,9917	3,9915	3,9916	3,9915
<b>Смесь фр.195-325°С, фр.325-420°С и фр. 420°С и выше по 33,3%об</b>										
Проба, отобранная сверху	1,0491	1,0493	1,0492	1,0490	1,0491	1,5925	1,5923	1,5926	1,5925	1,5924
Проба, отобранная снизу	1,0491	1,0493	1,0492	1,0490	1,0491	1,5925	1,5923	1,5926	1,5925	1,5924

Это объясняется большим сходством в групповом и химическом составе фракций, используемых в производстве антисептика ЖТК. Отсутствие расслоения или кристаллических осадков объясняется отсутствием в составе ЖТК нафталина и его гомологов и других ароматических углеводородов с большим количеством колец, способных образовывать кристаллические осадки. Резкое увеличение кинематической вязкости каменноугольного масла в процессе термического воздействия (особенно в диапазоне от 2 до 5 часов) объясняется наличием в его составе большого количества би – и полициклических ароматических углеводородов с ненасыщенными углеродными связями, которые способны активно вступать в реакцию поликонденсации даже при низких (80°С) температурах.

Для разработки рецептуры производства антисептика типа ЖТК с пониженной температурой застывания в качестве разбавителя-регулятора вязкости и температуры застывания была применена фр.205-325°С.

Таблица 11 Результаты оценки термической стабильности ЖТК

Образец	Вязкость кинематическая при 80°С, мм <sup>2</sup> /с					
	Продолжительность термического воздействия, ч					
	0	1	2	3	4	5
Каменноугольное масло Фр.420°С <sup>+</sup> за 12.02.97г	3,16	3,56	4,29	5,98	6,34	7,12
Фр.420°С <sup>+</sup> за 11.03.97г	7,18	7,29	7,46	7,55	7,65	7,88
Фр.420°С <sup>+</sup> за 11.03.97г	3,65 (3,65)*	3,67 (3,67)	3,75 (3,73)	3,81 (3,81)	3,81 (3,81)	3,87 (3,88)
Смесь фр.420°С <sup>+</sup> и фр.(325-420°С) за 12.02.97г в соотношении 60 : 40 % об.	4,33 (4,33)*	4,35 (4,35)	4,37 (4,39)	4,50 (4,50)	4,87 (4,88)	5,51 (5,50)

\*Цифрами в скобках отмечены результаты экспериментов, проведённых в присутствии образцов древесины.

Влияние количества легкого газойля на кинематическую вязкость, температуры застывания и вспышки основы (фр. 325-420°С или фр. выше 420°С) показано в таблице 12

В результате постановки серии экспериментов были выявлены наиболее оптимальные соотношения основа : разбавитель при производстве нефтяного антисептика типа ЖТК. Для производства ЖТК в промышленных условиях рекомендованы следующие соотношения основа : разбавитель. Разбавитель - 20...40 % об., основа – 80-60 % об. Результаты лабораторных исследований легли в основу при разработке технических требований на нефтяной антисептик типа ЖТК. Технические требования на антисептик ЖТК представлены в таблице 13.

Таблица 12 – Влияние количества депрессорного компонента на основные показатели качества антисептика ЖТК

Наименование показателя	Количество лёгкого газойля, % об.			
	0	20	30	40
<b><u>Основа - фракция выше 420°С</u></b>				
Вязкость кинематическая при 80°С, мм <sup>2</sup> /с	6,18	4,40	3,78	3,30
Температура вспышки (открытый тигель), °С	156	142	136	128
Температура застывания, °С	-5	- 20	- 25	- 30
<b><u>Основа – фракция 325-420°С</u></b>				
Вязкость кинематическая при 80°С, мм <sup>2</sup> /с	4,66	3,53	2,76	2,57
Температура вспышки (открытый тигель), °С	145	115	112	110
Температура застывания, °С	-15	- 25	- 28	- 32

Таблица 13-Технические требования на ЖТК по ТУ 0258-007-33818158-99 с изменением № 1

Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
	ЖТК-1	ЖТК-2	ЖТК-3	
Вязкость кинематическая, при 80°С, мм <sup>2</sup> /с, не более	5,0	5,0	5,0	По ГОСТ 33 По ГОСТ 2477 По ГОСТ 4333 с дополнением п.3.2. ГОСТ 10835 По ГОСТ 20287 По ГОСТ 3900
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	0,5	
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	110	100*	95	
Температура застывания, °С, не выше	минус 8	минус 20...30	минус 2	
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup> , не более	1130	1130	1130	

\*При получении ЖТК с температурой застывания минус 25 и ниже допускается снизить температуру вспышки до 95°С

Принципиальная технологическая схема производства антисептика типа ЖТК приведена на рисунке 2.

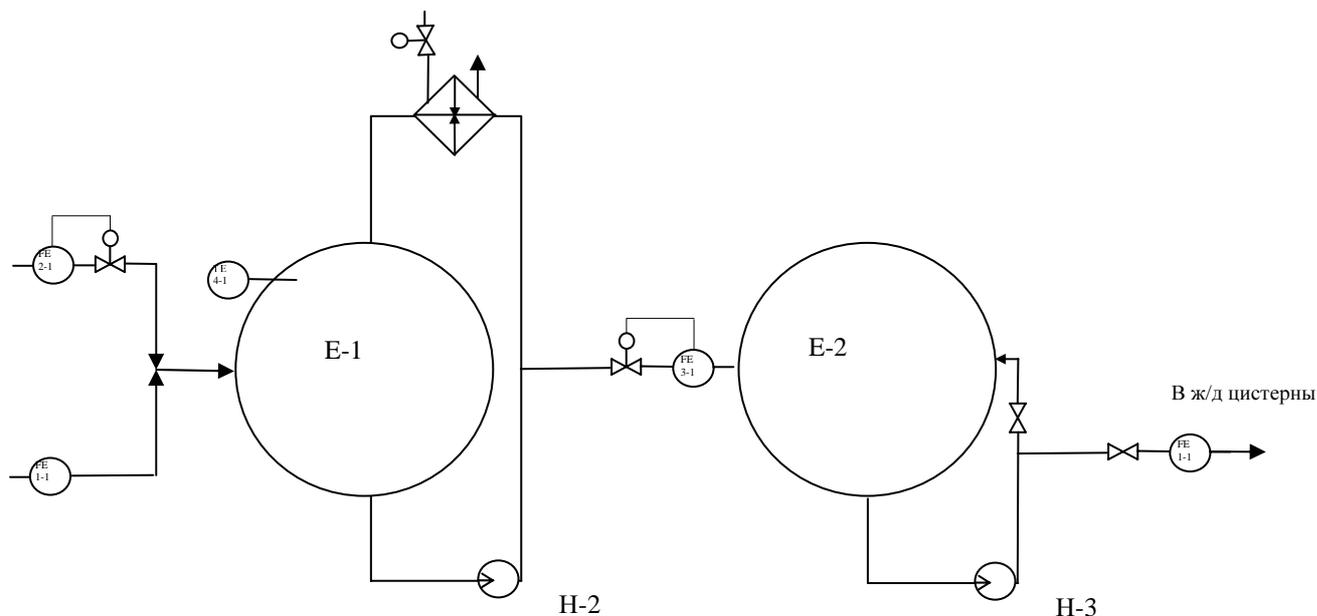


Рисунок 2 -Принципиальная технологическая схема производства антисептика типа ЖТК

Потоки основы и разбавителя по различным трубопроводам подаются в тройник смешения. На трубопроводе для подачи разбавителя установлен регулирующий клапан, что позволяет непрерывно поддерживать заданное соотношение основа : разбавитель в процессе производства антисептика ЖТК. Смешанные в необходимом соотношении потоки основа: разбавитель поступают в приёмную ёмкость E-1. В ёмкости E-1 происходит интенсивное перемешивание поступившего продукта, путём его циркуляции по замкнутому контуру через теплообменник Т-1. Циркуляция осуществляется насосом Н-2. Температура продукта в приёмной ёмкости E-1 регистрируется термопарой. Заданное количество нефтяного антисептика ЖТК из приемной ёмкости E-1 по трубопроводу поступает в ёмкость товарного продукта E-2. Подача антисептика ЖТК в товарную ёмкость контролируется и регулируется. Для поддержания стабильного уровня качества товарного продукта в ёмкости E-2 имеется возможность циркуляции товарного продукта при помощи насоса Н-3. Из товарной ёмкости E-2 необходимое количество антисептика ЖТК подаётся на наливную эстакаду для налива в железнодорожные цистерны. Расход на наливном трубопроводе контролируется и регулируется.

В период с 20 по 26 января 1999 года на промышленной установке каталитического крекинга Г-43-107 АО «Башнефтехим» была получена опытно-промышленная партия нефтяного антисептика ЖТК.

В период с 16 по 18 февраля 1999 года на Пронинском шпалопропиточном заводе были проведены промышленные испытания опытной партии нефтяного антисептика для пропитки древесины – ЖТК-1. По результатам промышленных испытаний опытной партии нефтяного антисептика ЖТК-1 имеется акт, утверждённый МПС РФ.

По результатам испытаний опытно-промышленной партии нефтяной антисептик для пропитки древесины типа ЖТК, указанием МПС РФ № С2880у от 23.12.99 рекомендован к применению на всех шпалопропиточных заводах РФ.

Всероссийским научно-исследовательским институтом железнодорожного транспорта выполнен расчёт технико-экономического обоснования применения нефтяного антисептика типа ЖТК на шпалопропиточных заводах РФ.

Данные о снижении стоимости шпал за счёт сокращения экологических платежей при применении нового антисептика ЖТК взамен каменноугольного масла при пропитке древесины приведены в таблице 14.

Департаментом здравоохранения МПС РФ Министерства Здравоохранения РФ выдано «Гигиеническое заключение на продукцию, товар».

По решению руководства АО «Башнефтехим» (Россия, г.Уфа) в первом квартале 2001г. создана техническая база и начато в АО «Уфимский НПЗ» производство ЖТК и отгрузка опытно-промышленных партий ЖТК на шпалопропиточные заводы РФ.

Таблица 14 - Данные о снижении стоимости шпал за счёт сокращения экологических платежей при применении нового антисептика ЖТК взамен каменноугольного масла при пропитке древесины

Статьи затрат	Плата ШПЗ за ущерб, причиняемый природе при использовании КМ, тыс. руб. (в ценах 1997 года)	
	В год (на 50000 м <sup>3</sup> )	На одну шпалу
Плата за выбросы в атмосферу	9330,487	0,0187
Плата за сбросы фенольных стоков	9780000	19,560
Плата за размещение отходов	533400	1,066
Всего	10322730	20,645

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. Найдены пути решения задачи по расширению ресурсов маслянистых антисептиков для пропитки древесины и производству антисептика с пониженной температурой застывания типа ЖТК.

2. В качестве сырьевых компонентов для производства нефтяного антисептика ЖТК впервые предложено использовать газойлевые фракции процесса каталитического крекинга (фр. 205-325°С, фр. 325-420°С, фр. выше 420°С), получаемые на установке типа Г-43-107. Это, в свою очередь, позволяет расширить ассортимент товарных нефтепродуктов путём рационального использования газойлевых фракций вторичного происхождения.

3. Установлено, что новый нефтяной антисептик типа ЖТК является малоопасным (4 класс опасности), тогда как каменноугольное масло относится ко второму классу опасности (высокоопасное). Показано, что применение нефтяного антисептика типа ЖТК существенно улучшает санитарно-гигиеническую и экологическую обстановку на ШПЗ и значительно сокращает выплаты ШПЗ за вред, причиняемый окружающей среде.

4. Изучена закономерность изменения вязкости смеси газойлевых фракций процесса каталитического крекинга. Предложено уравнение регрессии для расчёта вязкости бинарной смеси жидких нефтепродуктов.

5. По разработанным авторами методикам оценена агрегативная устойчивость и термическая стабильность нефтяного антисептика ЖТК в сравнении с каменноугольным маслом.

6. Установлено влияние количества разбавителя-регулятора вязкости на основные показатели качества (вязкость, плотность, температуры застывания и вспышки) ЖТК.

7. Установлено влияние качества сырья и основных технологических параметров (температура, давление, загрузка реакторного блока по сырью) на режим работы ректификационной колонны К-201 и качество тяжёлых газойлевых фракций, получаемых на промышленной установке каталитического крекинга типа Г-43-107.

8. Разработаны составы антисептика типа ЖТК: ЖТК-1, ЖТК-2, ЖТК-3, защищённые патентом РФ.

9. Разработаны и утверждены технические условия ТУ 0258-007-33818158-99 «Антисептик для пропитки древесины ЖТК».

10. Разработана и утверждена технология опытно-промышленного производства ЖТК.

**За всеми справками по поводу ЖТК обращаться:**

**450062, Уфа, УГНТУ, ул. Космонавтов, 1, Л.В. Долматову,  
тел. (3472) 42-07-12, факс. 43-15-35 или А.Ф. Ахметову тел/fax  
(3472) 43-15-35.**