

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 665.662.3+54-145.3+622.765

**Грушова
Евгения Ивановна**

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ СОЭКСТРАГЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ
КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук
по специальности 05.17.07 – химия и технология топлив
и специальных продуктов

Минск 2009

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Официальные оппоненты:

Ляхевич Генрих Деонисьевич,
доктор технических наук, профессор
кафедры «Мосты и тоннели» Учреждения
образования «Белорусский национальный
технический университет»;

Гайле Александр Александрович,
доктор химических наук, профессор
кафедры технологии нефти и
углехимических производств Санкт-
Петербургского технологического
института;

Наумова Галина Васильевна,
доктор технических наук, главный
научный сотрудник Государственного
научного учреждения «Институт
природопользования Национальной
академии наук Беларуси».

Оппонирующая организация

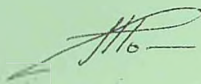
Учреждение образования «Полоцкий
государственный университет»

Защита состоится 17 сентября 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а; зал заседаний ученого Совета; тел. +(375 17) 227 63 54, факс +(375 17) 227 62 17; E-mail: root@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «13» июня 2009 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций



О.Я. Толкач

Введение

Современные автомобильные бензины и смазочные масла должны обладать потребительскими свойствами, отвечающими как уровню развивающейся техники, так и требованиям экологического законодательства. Выполнить эти условия возможно только при использовании моторных топлив и масел с высокими эксплуатационными характеристиками. Поэтому основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности всех стран мира является совершенствование технологий получения топлив и масел и отдельных их стадий. Важное место в этой проблеме отводится экстракционной технологии разделения углеводородных фракций. От ее эффективности зависит полнота удаления ароматических углеводородов и, в первую очередь, бензола из бензина и его соответствие требованиям перспективных программ Евро-4 и Евро-5, а так же термоокислительная стабильность и вязкостно-температурные свойства базовых масел.

Несмотря на большой опыт использования экстракционных процессов в промышленной практике, многие вопросы технологии и экологические проблемы (например, снижение расходных коэффициентов, отходов производств, потерь в окружающую среду и т.п.) требуют дополнительной проработки.

С другой стороны, в процессе комплексной переработки природных топливных ресурсов с целью увеличения выработки и улучшения качества топлив и масел образуются побочные продукты (например, растворители, битумы, парафиновые углеводороды и т.д.), которые не могут использоваться как топливо. Поэтому разработка и расширение эффективных направлений использования этих побочных продуктов так же является важной задачей. Решение ее будет способствовать улучшению технико-экономических показателей как производств топлив и масел, так и других отраслей химической промышленности.

В настоящее время внимание практиков и исследователей привлекают рациональные методы регулирования и интенсификации химико-технологических процессов, которые при реализации не требуют существенных затрат и изменений в аппаратурном оформлении. Это использование активирующих, модифицирующих добавок, сокатализаторов, сореагентов в различных процессах нефтепереработки и нефтехимии. Однако подобные решения в процессах переработки химического сырья используются недостаточно, ограничены сведения об их теоретическом обосновании и не во всех случаях они имеют практическую реализацию. В связи с этим применить данный подход для расширения потенциальных возможностей экстракционных технологий очистки компонентов топлив и базовой основы масел от соединений, ухудшающих их эксплуатационные свойства, а также разработать эффективные направления использования побочных продуктов, образующихся в этих производствах, представляло интерес как с научной, так и практической точек зрения.

12.16 ар.

БІБЛІЯТЭКА

Беларускага дзяржаўнага

Общая характеристика работы

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Исследования по диссертационной работе проводились в рамках координационного плана НИР АН СССР по проблеме «Нефтехимия» на 1981-1985 гг., раздел 2.9.1.3 (ГБ 81-29 «Разработка научных основ разделения сложных углеводородных смесей бинарными растворителями по комплексу физико-химических и термодинамических характеристик растворов», № гос. регистрации 81011536, 1981-1985 гг.); координационного плана фундаментальных исследований по обогащению полезных ископаемых АН СССР на 1980-1985 гг., раздел 12.9.2.21 (ХД 80-42 «Разработать флотационные реагенты и экстрагенты, обеспечивающие повышение извлечения КС1 из калийных руд», № гос. регистрации 80012320, 1980-1985 гг.); по заданию Белорусского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института галургии ХД 76-13 «Изыскание и исследование нефтяных аполярных реагентов в качестве модификаторов при переработке КС1 различной природы» (№ гос. регистрации 76010490, 1976-1980 гг.), ХД 86-02 «Разработка сочетаний флотореагентов, обеспечивающих повышение селективности флотации низкосортных калийных руд» (№ гос. регистрации 01860014166, 1986-1990 гг.); в соответствии с темами проектов МО РБ «Разработать научные основы и технологические аспекты процессов разделения и очистки мономеров для промышленности основного органического и нефтехимического синтеза» (ГБ 95-024, № гос. регистрации 1995748, 1995-1997 гг.), «Разработка метода прогнозирования экстракционных свойств растворителей» (ГБ 21-047, № гос. регистрации 20011835, 2001 г.), «Исследование влияния полярных соединений на вязкость гликолей» (ГБ 21-049, № гос. регистрации 2001871, 2001 г.); по заданию ОАО «Нафтан» «Разработка способа активации экстракции аренев из катализаторов риформинга» (ХД 99-102, № гос. регистрации 19994705, 1999-2001 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – концептуальное развитие физико-химических основ технологии экстракционного разделения углеводородных смесей в присутствии соэкстрагентов и применение побочных продуктов производства масел в технологии калийных удобрений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обосновать возможность применения малых добавок соэкстрагентов в промышленных экстракционных технологиях разделения бензиновых фракций и масляного сырья на основе комплексного физико-химического исследования межмолекулярных взаимодействий в экстракционных системах.
2. Установить закономерности, позволяющие целенаправленно регулировать селективные и растворяющие свойства разделяющих агентов, содержащих

созкстрагент.

3. Установить оптимальные условия очистки легких бензинов каталитического риформинга от ароматических углеводородов и масляного сырья от полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтовых (коксогенных) соединений на основе исследования фазовых равновесий в псевдотройных системах парафиновый углеводород – ароматический углеводород – промышленный растворитель + созкстрагент и результатов разделения нефтепродуктов методами жидкостной экстракции.
4. Разработать экстракционные процессы с применением созкстрагентов, обеспечивающие снижение расходов сырья, энергетических затрат при производстве компонентов автомобильных топлив и базовой основы смазочных масел.
5. Разработать эффективные технологические решения, позволяющие использовать побочные продукты производства базовых масел без дополнительной переработки в качестве реагентов в технологии калийных удобрений.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являлись растворители на основе промышленных экстрагентов для разделения нефтяных фракций – триэтиленгликоля, тетраметилсульфона, N-метилпирролидона, фенола, содержащие малые добавки созкстрагентов, и нефтяные аполярные реагенты парафинового основания – побочные продукты производства масел. Предмет исследования – межмолекулярные взаимодействия, структура и технологические свойства реагентов, используемых в процессах экстракционного разделения углеводородов и в технологии калийных удобрений.

Выбор объекта и предмета исследований обусловлен необходимостью комплексного решения технологических, экологических и экономических проблем, которые возникают на стадиях разделения многокомпонентных смесей при получении высококачественных компонентов товарных бензинов и смазочных масел. На эти стадии приходится около 70% всех производственных затрат, и, следовательно, эффективность разделения во многом определяет технико-экономические показатели всего химико-технологического процесса. Разработка малозатратных и технологичных способов воздействия на процессы разделения представляется одним из рациональных направлений их совершенствования.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Новый принцип регулирования селективных и растворяющих свойств промышленных экстрагентов для выделения ароматических углеводородов из компонентов автомобильных бензинов и селективной очистки масляного сырья при получении базового компонента смазочных масел, основанный на изменении термодинамических и структурных характеристик промышленных экстрагентов в присутствии малых добавок созкстрагента;
2. Методология регулирования технологических свойств промышленных экст-

рагентов, в основе которой лежат результаты систематических исследований влияния соэкстрагента на специфические взаимодействия в растворителе.

3. Новые термодинамические критерии для оценки структуры и разделяющих свойств экстрагентов: удельная энтальпия активации вязкого течения и плотность энергии межмолекулярного притяжения в движущейся жидкости.
4. Экстракционные технологии с применением промышленных экстрагентов, содержащих соэкстрагент, для выделения ароматических углеводородов из бензинов каталитического риформинга и селективной очистки масляных фракций нефти, позволяющие увеличить выход и чистоту целевого продукта.
5. Термодинамическое обоснование на основе данных газохроматографических исследований и способы применения побочных продуктов производства базовых масел в технологии калийных удобрений, позволившие повысить извлечение сильвина из калийных руд и улучшить эксплуатационные свойства калийных удобрений.

Личный вклад соискателя. Автору принадлежит научная концепция регулирования свойств промышленных экстрагентов путем применения в процессах экстракции малых добавок соэкстрагентов и обоснование возможности использования побочных продуктов производства базовых масел в технологии калийных удобрений; формулирование проблемы, выбор и разработка способов ее решения; проведение исследований и интерпретация результатов эксперимента; внедрение разработанных технологических решений на РУП «ПО «Беларуськалий». Постановка некоторых задач и обсуждение результатов осуществлялась совместно с А.Э. Щербиной, А.Е. Поляковым и Е.И. Щербиной, который являлся научным руководителем тем, в рамках которых выполнялась часть работы. При обсуждении результатов использованы также данные, полученные в ходе совместных исследований с сотрудниками Белгорхимпрома (Белорусский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института галургии, г. Солигорск), РУП «ПО «Беларуськалий» («ПО «Белорускалий», г. Солигорск), в которых соискатель принимал участие.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты проведенных научных исследований были представлены в виде обзорных, секционных и стендовых докладов и обсуждены на II Республиканской конференции «Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов» (Одесса, 1983 г.); Всесоюзных научных конференциях: «Применение хроматографии в химии и химической промышленности» (Пермь, 1981 г.), IV по аналитической химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР (Таллин, 1982 г.), «Новое в теории и практике хроматографии» (Куйбышев, 1982 г.), VIII по коллоидной химии и физико-химической механике (Ташкент, 1983 г.), VI Менделеевской дискуссии «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне» (Харьков, 1983), «Химия внешнесферных комплексных соединений» (Красно-

ярск, 1983 г.), «Перспективы переработки нефтехимического сырья» (Тобольск 1984 г.), «Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров» (Куйбышев, 1984 г.), IX и X по газовой хроматографии (Куйбышев, 1987 г.; Казань, 1991 г.), по прикладной хроматографии (Киев, 1988 г.), «Калийные удобрения и их эффективное использование» (Солигорск, 1988 г.), V и VI по термодинамике органических соединений (Куйбышев, 1987 г.; Минск, 1990 г.), X и XI по экстракции (Уфа, 1994 г.; Москва, 1998 г.), I и II «Химия и применение неводных растворов» (Иваново, 1986 г.; Харьков, 1989 г.), «Ученые и специалисты в решении социально-экономических проблем страны» (Ташкент, 1990 г.), «Совершенствование технологии и оборудования для обогащения калийных руд» (Пермь, 1989 г.), «Коллоидно-химические проблемы экологии» (Минск, 1990 г.), «Теория и практика газовой хроматографии» (Горький, 1990 г.), VI по аналитической химии органических веществ (Москва, 1991 г.); Всесоюзных и международных совещаниях: по физико-химическому анализу жидких систем (Киев, 1983 г.), «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» (Черноголовка, 1984, 1988 гг.), XVII, XIX, XX Чугаевские совещания по химии комплексных соединений (Минск, 1990 г.; Иваново, 1999 г.; Ростов-на-Дону, 2001 г.), «Современное состояние теории и практики переработки труднообогатимых руд (Плаксинские чтения)» (Москва, 1985 г.), VII по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988 г.), «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 1989 г.); Международных конференциях и симпозиумах: «ISECOS'92 International organic substances solvent extraction conference» (Voronezh, 1992, 2005 years), «Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды» (Минск, 1994 г.), «Биотехнологические и химические методы охраны окружающей среды» (Самарканд, 1998 г.), XV, XVII, XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Минск, 1983 г.; Казань, 2003 г.; Москва 2007 г.), «International Solvent Extraction Symposia» (Moscow, 1998 y.), VII «The problems of solvation and complex formation in solutions» (Ivanovo, 1998 y.), «Разработка импортзамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (Минск, 1998 г.), «Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии» (Иваново, 1999 г.), «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2000 г.), VIII «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2001 г.), 17-th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Rostock, Germany, 2002 y.), 5-th Liquid Matter Conference (Konstans, 2002 y.), «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ» (Москва, 2004 г.), XV и XVI по химической термодинамике (Москва, 2005 г.; Суздаль, 2007 г.), I Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології» (Київ, 2006 р.), VII конгрессе нафтегазопереработчиков России (Уфа, 2007 г.), «Хро-

матодграфические методы анализа органических соединений» (Киев, 2007 г.) и научно-технических конференциях БГТУ (1978–2008 гг.).

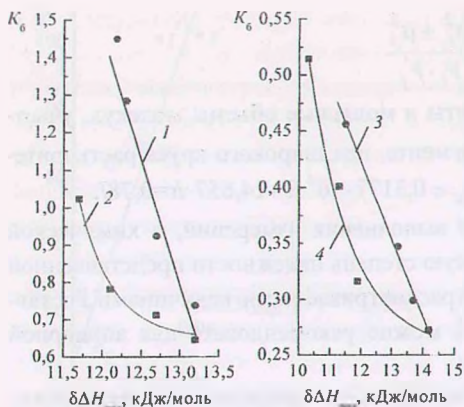
Опубликованность результатов диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 93 научных работах, в том числе в 1 монографии, 3 научных книгах, 19 статьях в научных журналах, 8 статьях в сборниках научных трудов, 8 материалах конференций, 25 тезисах конференций, в описаниях изобретений к 15 авторским свидетельствам, 10 патентам Республики Беларусь и 3 патентам Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертация (272 с.) состоит из перечня условных обозначений (2 с.), введения (4 с.), общей характеристики работы (5 с.), пяти глав (129 с.), заключения (4 с.), библиографического списка (24 с.), содержащего 199 использованных источников (13 с.) и 95 собственных работ соискателя (11 с.), и 7 приложений (101 с.). Результаты исследований изложены на 79 с. машинописного текста и представлены на 55 иллюстрациях (26 с.) и в 57 таблицах (24 с.).

Основное содержание работы

В первой главе представлены анализ научных проблем, связанных с совершенствованием технологий экстракционного разделения углеводородных смесей, и результаты систематических исследований влияния на свойства промышленных экстрагентов малых добавок соэкстрагентов. Это исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах неэлектролитов методами газожидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, вискозиметрии, на основе корреляционных зависимостей, позволяющее установить, как влияют малые добавки соэкстрагентов на структуру и свойства базового разделяющего агента. В качестве последнего использовались растворители различной природы, включая триэтиленгликоль (ТЭГ), тетраметиленсульфон (ТМС) – промышленные экстрагенты для выделения моноциклических ароматических углеводородов из катализаторов риформинга, а также N-метилпирролидон (N-МП), фенол – промышленные экстрагенты для селективной очистки нефтяных масляных фракций от компонентов, которые отрицательно влияют на стабильность и вязкостно-температурные характеристики минеральных масел.

Согласно данным, полученным на основе газохроматографического исследования, увеличение относительной энтальпии образования полости $\delta\Delta H_{\text{пол}}$ (рисунок 1), характеризующей энергетику взаимодействия молекул растворителя между собой, обуславливает снижение коэффициента распределения бензола (K_6) между экстрактной и рафинатной фазами, т.е. снижение растворяющей



1 – системы ТМС + N-МП; 2 – системы ТМС + N-метилкапролактан (N-МКЛ); 3 – системы ТЭГ + N-МП; 4 – системы ТЭГ + N-МКЛ

Рисунок 1 – Взаимосвязь между параметром $\Delta H_{\text{пол}}$ и коэффициентом распределения бензола K_6

способности экстрагента по отношению к извлекаемому компоненту. С другой стороны, чем больше вклад специфических взаимодействий ΔH^{π} в величину энтальпии растворения извлекаемого компонента ΔH^M (рисунок 2), тем селективнее протекает экстракция.

Исследование характера взаимодействий в системе экстрагент – экстрагент осуществляли на основе температурных зависимостей предельных коэффициентов активности н-гексана в реальных (γ^0) и гипотетических ($\bar{\gamma}^0$) растворителях, определенных методом газожидкостной хроматографии, используя зависимость

$$E_{\text{ac}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \Delta \ln \left(\frac{(\bar{\gamma}^0)^2}{(\gamma^0)^2} \right)}{\Delta T}$$

где E_{ac} – величина, определяемая с точностью $\pm 3,2$ – 6 кДж/моль и характеризующая сумму межмолекулярных взаимодействий в фазе растворителя, включая вклад как диполь-дипольного, так и специфического взаимодействия, и в которой отражены особенности пространственной конфигурации. Для растворителей ТБФ, N-МКЛ, N-МП величина E_{ac} соответственно составила 13,4; 19,7; 31,8 кДж/моль.

Между величиной E_{ac} и величиной E' , характеризующей энергию связи молекул во фрагменте ассоциата (комплекса) и определяемой из соотношения

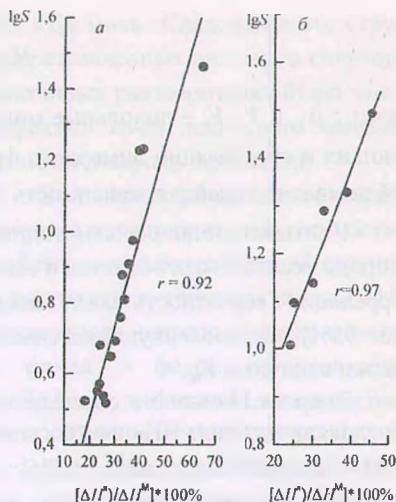


Рисунок 2 – Взаимосвязь между вкладом эффекта π -комплексобразования в величину ΔH^M и $\lg S = \lg(\gamma_{\text{гексан}}^0 / \gamma_{\text{бензол}}^0)$: а – для систем гликоль – трибутилфосфат; б – для систем тиодипропионилтрил – N-МП

$$E' \approx \frac{\mu_i^2 + \mu_j^2}{V_i \cdot V_j}$$

где μ_i , μ_j и V_i , V_j – дипольные моменты и молярные объемы молекул, участвующих в образовании димерного фрагмента, для широкого круга растворителей выявлена линейная зависимость $E_{ac} = 0,3177 \cdot 10^4 E' + 14,657$ / $r=0,78$ /.

Учитывая различия в методиках выполнения измерений, в химической природе исследуемых объектов и высокую степень надежности представленной корреляции (вероятность связи между рассматриваемыми величинами составляет 95%) установленную зависимость можно рекомендовать для априорной оценки величины E_{ac} .

Энергия Н-связей в системах спирт (фенол) – апротонный растворитель определяли методом ИК-спектроскопии на основании правила интенсивностей: $-\Delta H = 12,15 \cdot \Delta B^{1/2}$, где $\Delta B^{1/2} = 0,146(\nu_1 - \nu_2)^{1/2} - 0,46$; ν_1 и ν_2 – частоты соответствующие максимуму поглощения валентных колебаний гидроксильных групп индивидуальных спиртов и комплексов с акцепторами (таблица 1).

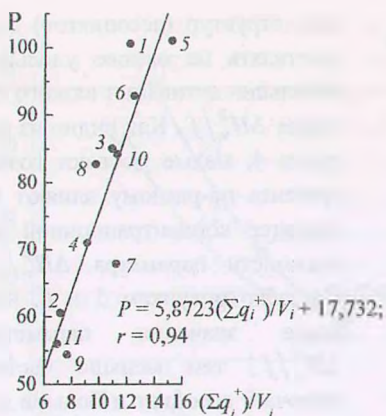
Таблица 1 – Параметры полос $\nu(\text{OH})$ и энтальпии Н-комплексов

Акцептор протона	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2, \text{см}^{-1}$	$\frac{\Delta B^{1/2}}{\text{см}^{-1}(\text{л/моль})^{1/2}}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$
Донор протона – этиловый спирт					
Н-МП	3633	3446	187	1,54	18,69
ТМС	3633	3550	83	0,87	10,58
ДМСО ¹	3633	3430	203	1,62	19,7
Донор протона – изопропиловый спирт					
Н-МП	3626	3442	184	1,52	18,49
ТМС	3626	3541	85	0,88	10,78
ДМСО	3626	3427	199	1,60	19,46
Донор протона – фенол					
Н-МП	3610	3279	331	2,20	26,76
ТМС	3610	3446	164	1,41	17,51
ДМСО	3610	3254	356	2,29	27,91; 27,56 ²

Примечание¹ – ДМСО – диметилсульфоксид

Примечание² – литературные данные

Полученные данные хорошо вписываются в прямолинейную зависимость между энергией Н-связей в системах спирт – апротонный растворитель и фенол – апротонный растворитель (коэффициент корреляции $r^2 = 0,955$), выявленную А.Б. Курчки и Б.В. Рассадным с сотр., и показывают, что энергия Н-связей в системах спирт – апротонный растворитель меньше энергии Н-связей в системах спирт – спирт, которая согласно данным Н. Смирновой превышает 20 кДж/моль, и величины энергии ассоциативного взаимодействия для Н-МП, ТМС и ДМСО, которая согласно хроматографическим исследованиям и приведенной выше зависимости $E_{ac} = f(E')$ составляет соответственно 31,8, 36,6 и



1 – этиленгликоль; 2 – N-метилкапролактам; 3 – диэтиленгликоль; 4 – N-метилпирролидон; 5 – тетраметилсульфон; 6 – диметилсульфоксид; 7 – диметилформамид; 8 – пропиленкарбонат; 9 – тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС); 10 – N-формилморфолин; 11 – фенол

Рисунок 3 – Взаимосвязь между параметрами, характеризующими силовое поле молекул растворителя

ле в качестве характеристики силового поля молекул растворителей критерием $(\sum q_i^+)/V_i$, где $\sum q_i^+$ – сумма положительных зарядов атомов в молекуле экстрагента, V_i – молярный объем. Следовательно, указанные параметры дополняют друг друга как характеристики напряженности молекулярного поля растворителя.

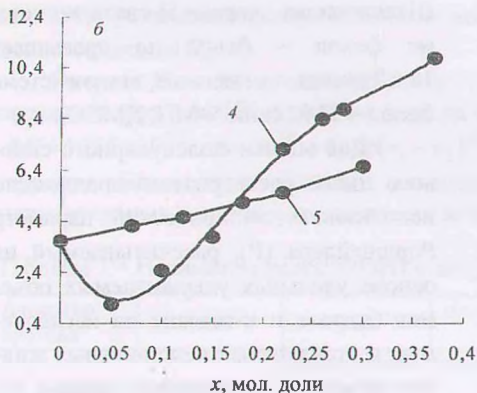
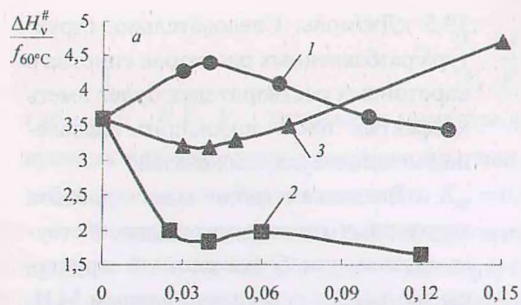
Исследование кинематической вязкости (ν) разбавленных растворов соэкстрагентов в промышленных экстрагентах расширило представления о влиянии малых добавок полярных органических соединений на структуру растворителей. Для широкого круга систем экстрагент – соэкстрагент определены термодинамические характеристики активации вязкого течения ΔG_v^\ddagger , ΔS_v^\ddagger , ΔH_v^\ddagger и средняя степень ассоциации жидких фаз (f), находящихся в состоянии течения.

На основе характера изменения структурно-чувствительного свойства – энтропии активации вязкого течения ΔS_v^\ddagger в области разбавленных растворов, где практически исключены взаимодействия между молекулами соэкстрагента, установлено, что в зависимости от природы соэкстрагента может образоваться более жесткая или менее жесткая структура растворителя по сравнению с базовым компонентом. Предложено энергетическую оценку образующихся упорядочен-

39,5 кДж/моль. Следовательно, структура разбавленных растворов спиртов в апротонных растворителях будет иметь «дефекты» из-за локального ослабления межмолекулярных связей.

Введение в фенол малых добавок апротонных растворителей способствует образованию более жесткой структуры раствора, т.к. согласно данным М.И. Шахпаронова энергия Н-связи в системе фенол – фенол не превышает 18 кДж/моль, т.е. меньше, чем в системе фенол – ТМС (или N-МП, ДМСО).

Для оценки молекулярного силового поля растворителя предложено использовать эмпирический параметр Рорштейндера (P), рассчитываемый на основе удельных удерживаемых объемов бензола и n-гексана на исследуемых и стандартных неподвижных жидких фазах, т.к. он линейно связан с избирательной способностью экстрагента. Как видно из рисунка 3, параметр P коррелирует с предложенным А.А. Гай-



1 – ТЭГ + N-МП; 2 – ТЭГ + ТМС; 3 – ТЭГ + ДМСО; 4 – ТЭГ + этиловый спирт; 5 – ТЭГ + изопропиловый спирт

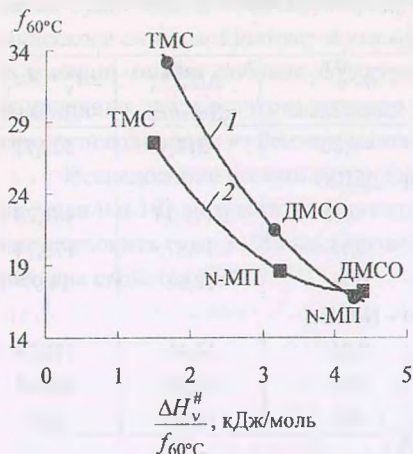
Рисунок 4 – Зависимость удельной энthalпии активации вязкого течения (кДж/моль) бинарных систем на основе триэтиленгликоля от содержания апротонной (а) или протонодонорной (б) полярной добавки

величину $\Delta H_v^\#$ исследовалась вязкость разбавленных растворов экстрагентов в четыреххлористом углероде. Экстраполяцией зависимости $v = f(x)$ на значение $x = 1$ определяли вязкость и рассчитывали термодинамические функции активации вязкого течения гипотетических экстрагентов, между молекулами которых не осуществляются взаимодействия типа Н-связей. Как видно из таблиц 2 и 3, вклад специфических взаимодействий в величину $\Delta H_v^\#$ при введении в ТЭГ малых добавок этилового спирта возрастает в сравнении с ТЭГ. Такой же эффект наблюдается и для систем фенол – апротонный растворитель, что, как было показано ранее, обусловлено большей энергией Н-связи в системе фенол – апротонный растворитель в сравнении с системой фенол – фенол.

ных структур (ассоциатов) осуществлять на основе удельной энthalпии активации вязкого течения $\Delta H_v^\# / f$. Как видно из рисунка 4, малые добавки соэкстрагента по-разному влияют на характер концентрационной зависимости параметра $\Delta H_v^\# / f$. Согласно рисункам 5 и 6, чем выше значения параметра $\Delta H_v^\# / f$, тем меньше частиц включает ассоциат и больше величина $\Delta S_v^\#$, характеризующая степень структурирования (жесткость) жидкой фазы (экстрагента).

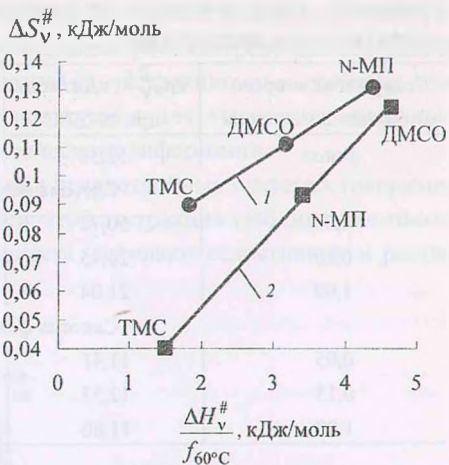
Наблюдаемый эффект может быть охарактеризован посредством принципа Ле-Шателье: уменьшение удельной энергетической составляющей активации вязкого течения приводит к образованию крупных, но менее прочных ассоциатов. В результате активные центры растворителя становятся более доступными экстрагируемыми компонентам.

Для оценки вкладов специфических взаимодействий в



Содержание апротонной добавки:
1 – 4% мол.; 2 – 13% мол.

Рисунок 5 – Взаимосвязь между средней степенью ассоциации и удельной энтальпией активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля



Содержание апротонной добавки:
1 – 4% мол.; 2 – 13% мол.

Рисунок 6 – Взаимосвязь между эффективной энтропией и удельной энтальпией активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля

Таблица 2 – Свойства гипотетических и реальных растворителей

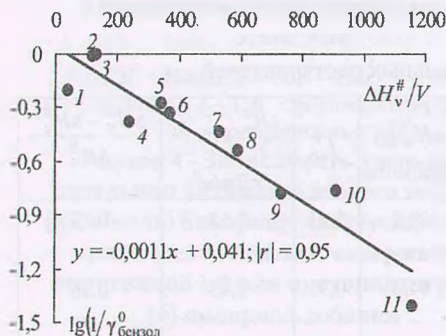
Растворитель,	$v^{50} \times 10^6,$ м ² /с	$\Delta G_v^{\#} \Gamma,$ кДж/моль	$\Delta S_v^{\#} \Gamma,$ кДж/моль·К	$\Delta H_v^{\#} \Gamma,$ кДж/моль	f_{60}	$\frac{\Delta H_v^{\#}}{v} \times 10^{-3},$ кДж/м ³	$\frac{\Delta H_v^{\#} - \Delta H_v^{\# \Gamma}}{\Delta H_v^{\#}}$
ТЭГ	1,339	21,89	0,14	69,9	5,41	0,58	0,11
ТЭГ + 5% мол. этанола	0,908	15,79	0,18	44,0	0,91	0,45	0,26
ТЭГ + 10% мол. этанола	0,804	12,48	0,14	34,9	0,36	0,45	0,40
Этанол	0,749	2,82	0,05	20,1	0,03	0,70	0,54

Для оценки плотности энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии) в движущейся жидкости предложено использовать параметр $\Delta H_v^{\#}/V$, который в отличие от параметра растворимости Гильдебранта определяется на основе величин, связанных с реальным состоянием растворителя в процессе экстракции, т.е. с состоянием течения. Установлено (рисунок 7), что чем больше величина $\Delta H_v^{\#}/V$, тем меньше растворяющая способность экстрагента. Данную корреляцию можно использовать для направленного регулиро-

Таблица 3 – Термодинамические функции активации вязкого течения гипотетических экстрагентов

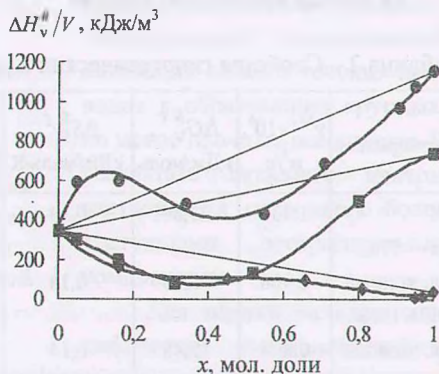
Содержание второго компонента, мол. доли	$\Delta C_V^{\# \Gamma}$, кДж/моль при 40-50°C	$\Delta S_V^{\# \Gamma}$, кДж/моль·К	$\Delta H_V^{\# \Gamma}$, кДж/моль	$\Delta H_V^{\# \Gamma} - \Delta H_V^{\# \Gamma}$, кДж/моль
фенол	52,39	-0,80	-213,1	522,77
Система фенол – ДМСО				
0,05	50,72	-0,75	-199,74	481,28
0,15	24,45	0,15	74,87	173,74
1,00	21,04	0,16	18,64	14,97
Система фенол – N-МП				
0,05	11,41	0,01	14,41	571,79
0,15	12,53	0,03	21,53	368,47
1,00	11,60	0,0	11,60	0,20

вания свойств разделяющих агентов. Например, как видно из рисунка 8, к «уплотнению» движущегося слоя тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС) и, соответственно, уменьшению его растворяющей способности приводят малые добавки этиленгликоля (ЭГ), хотя и ацетон, и этиловый спирт также могут образовывать Н-связи с ТГФС.



1 – ацетон; 2 – N-МП; 3 – N-МКЛ; 4 – тетраэтиленгликоль; 5 – ТГФС; 6 – ТМС; 7 – ДМСО; 8 – ТЭГ; 9 – этиловый спирт; 10 – диэтиленгликоль; 11 – ЭГ

Рисунок 7 – Взаимосвязь между параметрами $\lg(l/\gamma_{\text{бензол}}^0)$ и $\Delta H_V^{\#}/V$



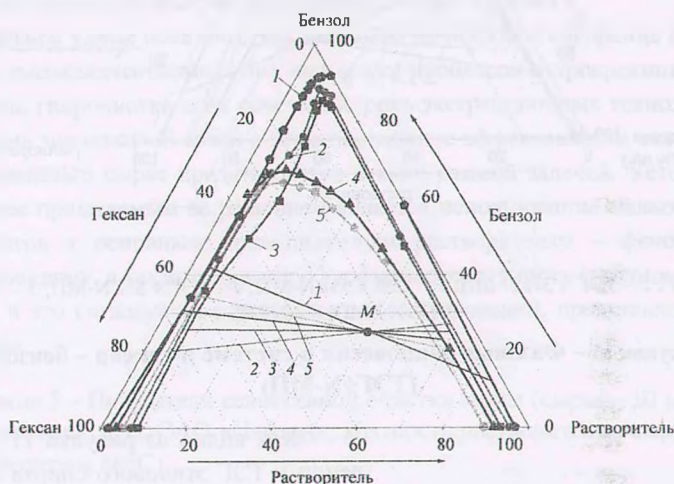
◆ – ТГФС – этиловый спирт; ■ – ТГФС – ацетон; ● – ТГФС – этиленгликоль

Рисунок 8 – Концентрационные зависимости параметра $\Delta H_V^{\#}/V$

Во второй главе показано, что основным методом очистки базового компонента автомобильных топлив – катализатора риформинга от ароматических углеводородов и, в первую очередь, от бензола является экстракция бензола из фракции легкого риформата. При этом чем эффективней будет осуществляться данный процесс, тем меньше будут потери в производстве моторных топлив и

выше будет выход побочного продукта бензола – ценного сырья для нефтехимического синтеза. Поэтому в указанном разделе работы представлены данные о влиянии малых добавок соэкстрагентов на экстракционные свойства промышленных экстрагентов, которые используются для выделения ароматических углеводородов из бензинов каталитического риформинга.

Исследование фазовых равновесий в псевдотройных системах (например, рисунки 9 и 10), результаты многоступенчатой экстракции (таблица 4) позволили установить, что 3–5% мас. соэкстрагента улучшают селективные и растворяющие свойства ТЭГ.



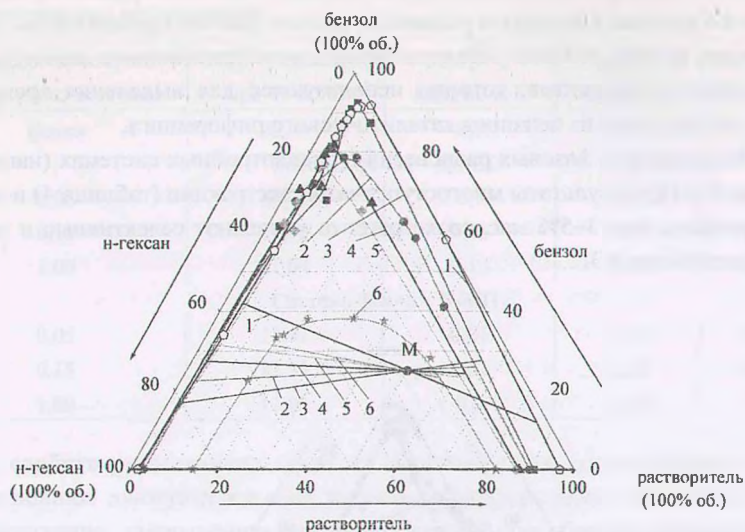
1 – ТЭГ; 2 – ТЭГ + 3% этилового спирта; 3 – ТЭГ + 5% этилового спирта; 4 – ТЭГ + 8% этилового спирта; 5 – ТЭГ + 10% этилового спирта;

Рисунок 9 – Фазовые равновесия в системе «гексан – бензол – растворитель» (растворитель – ТЭГ + этиловый спирт)

Таблица 4 – Результаты семиступенчатой экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга

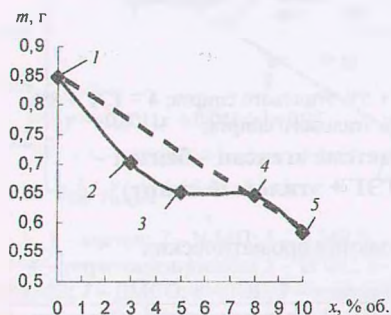
Состав растворителя	Содержание аренов, % мас.		Выход экстракта, % мас.	Степень извлечения аренов, % мас.	Коэффициент избирательности
	в сырье	в экстракте			
100% ТЭГ	57,0	90,9	48,5	77,3	29,8
95% ТЭГ + 5% ДМСО	57,0	92,1	49,9	80,6	41,2
100% ТЭГ	55,5	90,0	47,2	76,5	27,4
95% ТЭГ + 5% ТМС	55,5	91,5	50,1	82,6	47,7

Примечание – Растворитель содержит 5% мас. воды.



1 – ТЭГ; 2 – ТЭГ + 3% N-МП; 3 – ТЭГ + 5% N-МП; 4 – ТЭГ + 8% N-МП; 5 – ТЭГ + 11% N-МП; 6 – N-МП

Рисунок 10 – Фазовые равновесия в системе н-гексан – бензол – (ТЭГ+N-МП)



m – масса гетерогенной области фазового равновесия тройной системы

Рисунок 11 – Зависимость фазового состояния системы «гексан – бензол – растворитель» от содержания соэкстрагента в растворителе

Как видно из рисунка 11, при введении в ТЭГ этилового спирта наблюдается уменьшение гетерогенной области, т.е. растворяющая способность экстрагента растет, но наиболее эффективно этот процесс протекает при введении малых добавок соэкстрагента. Кроме того, наклон линии сопряжения (рисунок 9) показывает, что одновременно при этом улучшается и избирательность разделения. Представленные результаты согласуются со структурными изменениями ТЭГ, вызванными введениями в него малых добавок этилового спирта. Как видно из рисунков 9 и 10, характер изменения экстракционных свойств триэтиленгликоля зависит не только от количества

вводимого соэкстрагента, но и от его природы. Аналогичные исследования были выполнены для разделяющих агентов состава ТЭГ + изопропиловый спирт, ТЭГ + ГМС и ГМС + этиловый спирт. Результаты исследований фазовых равновесий подтверждают данные, представленные в таблице 4. Как видно, соэкстрагент улучшает свойства промышленного растворителя ТЭГ.

Установлено также, что соэкстрагент не влияет на регенерацию базового разделяющего агента. Более того, поскольку углеводороды с водой и этиловым спиртом образуют тройные гетероазетропы, температура кипения которых на 5° и более ниже, чем температура кипения соответствующих углеводородов с водой, то это позволяет снизить подвод тепла, т.е. энергозатраты, в отпарную колонну для выделения экстракта и регенерации экстрагента.

В третьей главе показано, что, несмотря на широкое внедрение в процесс получения высококачественных базовых масел процессов гидрокрекинга, гидроизомеризации, гидрочистки и их сочетаний, роль экстракционных технологий остается весьма значимой. В связи с этим повышение эффективности селективной очистки масляного сырья представляется весьма важной задачей. Установлено, что наиболее приемлемым ее решением является использование малых добавок соэкстрагентов к основным промышленным растворителям – фенолу и N-метилпирролидону, а также тетрагидрофуруриловому спирту (таблицы 5–8, рисунок 12), и это согласуется с результатами исследований, представленными в первой главе.

Таблица 5 – Показатели селективной очистки масел (сырье – III масляный погон с установки АВТ ОАО «Нафтан», кратность растворитель : сырье = 2 : 1 (м.ч.), температура 60°C)

Показатель	Растворитель					
	N-МП	фенол	фенол + + 5%N-МП	фенол + + 5%ЭГ	фенол + + 5%ДМСО	фенол + + 5%ГМС
Выход рафината, % мас.	76,1	71,8	74,3	75	76,87	76,8
Селективность $S = n_{D(3)}^{50} - n_{D(p)}^{50}$	0,0682	0,0567	0,0603	0,0580	0,0580	0,0647
Плотность рафината при 50°C, кг/м ³	–	879,1	874,4	871,4	879,8	870,1
v^{50}/v^{100}	1,85	1,98	1,90	1,92	1,87	1,84

Примечание – Растворитель содержит 5% мас. воды.

Основными характеристиками экстракционного процесса является выход рафината и селективность разделения. Чем выше эти показатели, тем эффективнее проходит процесс. Установлено, что параметр BS , рассчитываемый на основе

Таблица 6 – Показатели одноступенчатой экстракции промышленной дистиллятной масляной фракции, выкипающей в пределах 380–500°C

Экстрагент	Выход рафината, % мас.	Показатель преломления при 50°C		Индекс вязкости
		рафината	экстракта	
ТГФС	51,8	1,4850	1,5500	79
ТГФС + 7% мас. этиленгликоля	82,3	1,4849	1,5218	79

Примечание – Экстракцию проводили при 70°C и кратности растворителя к сырью, равной 2,4:1.

Таблица 7 – Результаты одноступенчатой экстракции при 60°C и кратности растворитель : сырье 2 : 1 (м.ч.)

Показатели	N-МП	N-МП + 5% ДМСО	N-МП + 5% ТМС
Сырье	Деасфальтизат	Деасфальтизат	Деасфальтизат
Выход рафината, % мас.	95,5	97,1	97,1
Показатель преломления рафината, n_D^{50}	1,4970	1,4980	1,4971
Показатель v^{60}/v^{70}	1,64	1,59	1,49
Селективность, S	0,0533	0,0623	0,0548

выхода рафината ($B_{\text{раф}}$) и селективности разделения (S), линейно зависит от молекулярного силового поля экстрагента, которое оценивается дипольным моментом системы экстрагент – соэкстрагент (рисунок 13). Согласно данной зависимости системы фенол – N-МП, фенол – ДМСО, фенол – ТМС обеспечивают лучшую очистку масляной фракции, чем известные растворители фенол и фенол – ЭГ. Наиболее эффективно на экстракцию фенолом влияет ТМС.

В технических смесях углеводов показатель преломления подчиняется принципу аддитивности, и его можно использовать для количественного определения отдельных групп углеводов в смеси. Для углеводов основных рядов наибольшие показатели преломления имеют арены, затем идут нафтенy, алкены и алканы. По-видимому, сопоставительный анализ величин показателей преломления для экстрактов и рафинатов, полученных из одной и той же нефтяной фракции, косвенно отражает содержание в них ароматических структур. Поэтому для оценки способности экстрагента избирательно извлекать низкоиндексные компоненты масел предлагаем использовать индекс избирательности (ИИ) – рисунок 14.

Предложенные корреляционные зависимости можно использовать для оценки свойств разделяющих агентов.

Установлено, что введение соэкстрагентов в фенол или N-МП позволяют практически устранить негативные свойства промышленных растворителей.

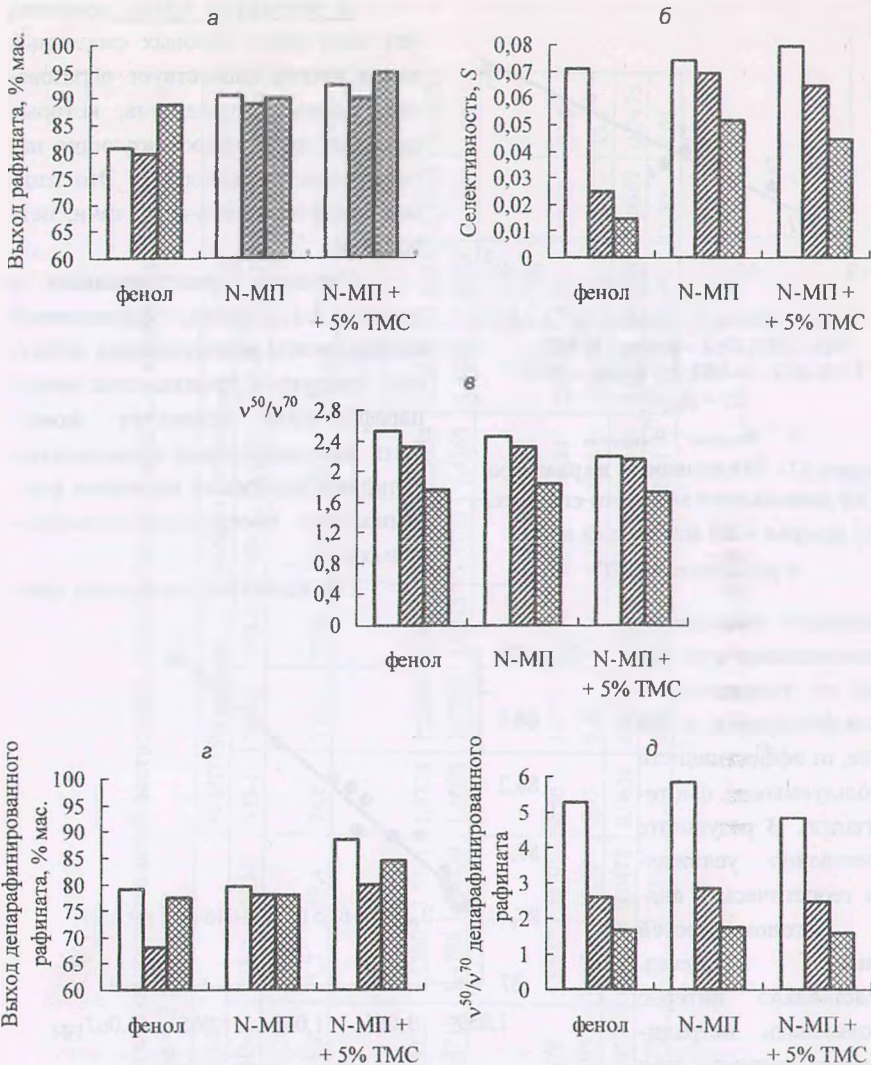
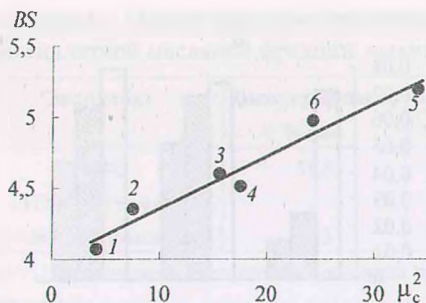


Рисунок 12 – Влияние природы сырья на результаты селективной очистки масляных фракций: – вакуумный дистиллят VD-2; – вакуумный дистиллят VD-4; – деасфальтизат

Например, при введении в N-метиллиролидон этилового спирта можно практически с одинаковой эффективностью использовать экстрагент при очистке как дистиллятных масляных фракций, так и деасфальтизата (таблица 8). Новые способы селективной очистки масляного сырья запатентованы.

1216 ар



1 – фенол – фенол; 2 – фенол – ЭГ; 3 – фенол – ДМСО; 4 – фенол – N-МП; 5 – N-МП – N-МП; 6 – фенол – ТМС

$$BS = B_{\text{раф}} S;$$

$$\mu_c^2 = \mu_{\text{экстрагент}}^2 + \mu_{\text{соэкстрагент}}^2$$

Рисунок 13 – Зависимость параметра BS от дипольного момента системы μ_c^2 (сырье – III масляный погон с установки АВТ)

тационного обогащения сильвинитовых руд зависят от значительного числа факторов и, в том числе, от эффективности используемых флото-реагентов. В результате существенно усложняется теоретический анализ закономерностей данного процесса. Представляло интерес использовать нетрадиционные подходы при исследовании механизма действия флотационных реагентов.

В разделе 4.1 приведены результаты оценки степени контактирования аполярных реагентов-добавок с поверхностью флотируемых минералов, обработанных и не обработанных промышленным реагентом-собирателем, на основе данных газохроматографического эксперимента. В таблице 9 представлены константы адсорбцион-

В четвертой главе показано, что получению базовых смазочных масел всегда сопутствует образование побочных продуктов, которые содержат комплексобразующие парафиновые углеводороды. Это жидкие парафины, слоп-вокс, гачи, петролатум.

Согласно представленным в разделе 4.1 данным, эффективным направлением использования побочных продуктов производства масел парафинового основания может быть многотоннажное производство калийных удобрений на основе флотационного обогащения сильвинитовых руд.

Как известно, показатели фло-

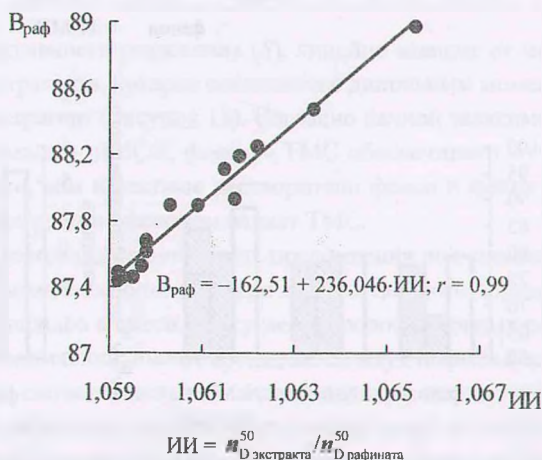


Рисунок 14 – Зависимость выхода рафината ($V_{\text{раф}}$) от индекса избирательности (ИИ)

$$ИИ = \frac{M_{\text{Д экстракта}}^{50}}{M_{\text{Д рафината}}^{50}}$$

Таблица 8 – Показатели одноступенчатой экстракции, выполненной при 60°C и кратности растворитель : сырье = 2 : 1 (м.ч.)

Показатели	N-МП			N-МП+5% этанола			N-МП+10% этанола			N-МП+15% этанола		
	VD-1	VD-2	VD-3	VD-1	VD-2	VD-3	VD-1	VD-2	VD-3	VD-1	VD-2	VD-3
Выход рафината, % мас.	74,0	71,7	69,4	74,6	71,9	72,0	75,4	73,2	75,0	76,0	74,4	78,7
Показатель преломления, n_D^{20} экстракта рафината	1,5235 1,4710	1,5280 1,4785	1,5301 1,4830	1,5328 1,4690	1,5360 1,4755	1,5420 1,4815	1,5241 1,4725	1,5354 1,4768	1,5376 1,4840	1,5110 1,4735	1,5347 1,4780	1,5350 1,4875
Вязкость кинематическая, ν , сСт при 50°C при 70°C	8,78 4,95	15,92 6,87	24,30 11,98	8,80 5,02	18,77 9,63	27,61 13,16	8,76 5,10	16,84 8,38	25,91 13,17	8,72 5,16	17,38 7,55	26,3 13,1
Селективность, S	0,0525	0,0495	0,0471	0,0638	0,0605	0,0605	0,0516	0,0584	0,0536	0,0375	0,0567	0,0475
Показатель ν^{50}/ν^{70}	1,77	2,32	2,03	1,75	1,95	2,10	1,72	2,01	1,97	1,69	2,30	2,01

Таблица 9 – Константы адсорбционного равновесия K при 20°C

Адсорбат	Адсорбент				
	КСІ	КСІ, обработанный амином		Шламы	Шламы, обработанные амином
		0,005±0,0025 м	0,005±0,0025 м		
н-Гептан	–	0,4951	–	107,91	190,38
н-Нонан	0,6127	3,2687	1,0677	1182,61	1720,56
н-Декан	1,7941	8,5896	4,7316	–	–
Этилбензол	1,2222	1,0820	0,3014	5188,93	408078,7
Декалин	–	8,8827	3,6410	–	–

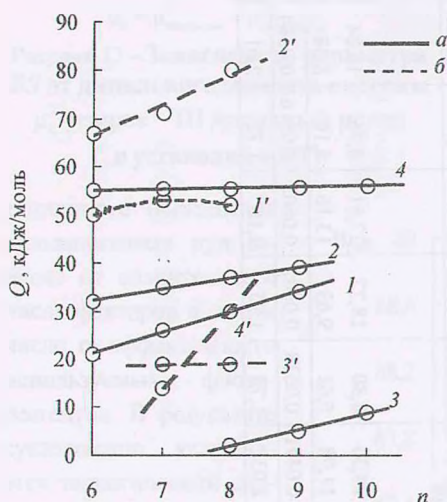


Рисунок 15 – Зависимость теплот адсорбции парафиновых (а) и ароматических (б) углеводородов на шламах и КСІ, не обработанных (1, 1', 3, 3') и обработанных (2, 2', 4, 4') амином, от числа атомов углерода (n) в молекуле реагента

ного равновесия, а на рисунке 15 – теплоты адсорбции аполярных реагентов (углеводородов парафинового, наftenового и ароматических рядов) на сильвине и водонерастворимых частицах глинисто-карбонатных шламов разной крупности.

Как видно, межмолекулярное взаимодействие в системе «шламы – ароматический углеводород» превосходит по интенсивности взаимодействие в системе «шламы – парафиновый углеводород» и по характеру относится к специфическим. Температура процесса оказывает более сильное влияние на энергию связей между поверхностью шламов и ароматическими углеводородами, чем в системе «шламы – парафиновый углеводород».

Теплота адсорбции парафиновых углеводородов на КСІ,

обработанном амином, составляет ~55 кДж/моль, что в 1,5-2 раза больше теплоты адсорбции ароматических углеводородов на этой же поверхности.

Таким образом, согласно данным хроматографического эксперимента, при флотации сильвина в качестве сорбента к аминам целесообразно исполь-

зовать аполярные реагенты на основе комплексообразующих парафиновых углеводородов. Этот вывод подтвержден результатами лабораторных испытаний флотационной активности продуктов и отходов различного углеводородного состава (таблица 10). Аполярные реагенты, обогащенные ароматическими компонентами, активируют флотацию глинисто-карбонатных шламов. Нефтяные аполярные реагенты, содержащие свыше 90% парафиновых углеводородов, при добавлении к реагенту-собирателю хлорида калия улучшают показатели флотации: извлечение целевого компонента КС1 в концентрат возрастает более, чем на 2%, снижается извлечение глинистых минералов в концентрат. Кроме того, применение аполярного сореагента парафинового основания позволяет снизить расход дорогостоящего аминного собирателя до 5 г/т руды.

Таблица 10 – Влияние аполярных реагентов на флотацию КС1 из руды крупностью $-1,6 + 0,25$ мм с содержанием 1% глинистых шламов

Аполярный реагент	Групповой химический состав аполярного реагента, % мас.			Степень извлечения хлорида калия в концентрат, % мас.	Содержание нерастворимого остатка в концентрате, % мас.
	Парафино-нафтеновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Смолы		
Без добавки аполярного реагента ¹	–	–	–	92,3	1,3
Экстракт фенольной очистки масел ²	13,0	78,0	9,0	93,8	2,0
Термогазойль ²	32,5	67,2	0,3	91,6	2,1
Легкий газойль ²	46,9	52,9	0,2	83,3	1,7
Тяжелое жидкое топливо ²	35,0	64,3	0,7	90,3	2,0
Жидкий парафин ²	92,6	7,4	Отсутствуют	94,7	0,9

Примечание 1 – Расход солянокислого октадециламина – 65 г/т

Примечание 2 – Расход солянокислого октадециламина – 60 г/т, аполярного реагента – 5 г/т, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы – 250 г/т

Установлено, что наряду с жидким парафином в сильвиновой флотации можно использовать и другие продукты нефтепереработки: слоп-вокс, гач, петролатум, кубовый остаток перегонки гача (КОГ).

Для эффективного использования аполярных сореагентов в процессе флотационного обогащения сильвинитовых руд предложен способ получения стабильной гидрофобизирующей смеси. При его реализации можно получать 1-12% эмульсии с пониженной вязкостью.

В разделе 4.2 с целью улучшения эксплуатационных свойств калийных удобрений, т.е. предотвращения их пылимости и слеживаемости, предложено

обрабатывать поверхность калийного удобрения смесями состава амины жирного ряда – аполярный сореагент парафинового основания. Данные смеси включают компоненты, используемые в процессе сильвиновой флотации. На опытные партии антислеживателей и пылеподавителей разработаны технические условия (ТУ 38.30111-88, ТУ 38.601-07-12-90, ТУ 38.60-07-10-90) и они прошли испытание на РУП «ПО «Беларуськалий». Согласно данным таблиц 11, 12 разработанные составы реагентов обеспечивают улучшение эксплуатационных характеристик калийных удобрений. Кроме того, возможность использования одних и тех же реагентов на различных стадиях технологического процесса сокращает материальные и временные затраты на их приобретение, хранение и т.д.

Таблица 11 – Пылеподавляющее действие органических добавок

Кондиционирующая добавка	Количество пыли (мг), выделенной из 1 кг продукта при следующих расходах связующих добавок, % от массы удобрения					
	0	0,01	0,02	0,15	0,20	0,30
Глицериновый гудрон	73,1	53,6	38,4	11,8	9 ¹	6
Гидрофобизатор ГЧ-1 (ТУ 38.30111-88)	73,1	58,9	54,6	20,1	19,8 ¹	15,4
Гидрофобизатор ГЧ-1	81,5	–	48,2 ²	–	–	14
Пропинол Б-400	81,5	–	30,5 ²	–	–	1,9
Кубовый остаток вакуумной дистилляции гача (ТУ 38.601-07-12-90)	520	–	–	–	34	15
Парафиновые углеводороды в смеси с высшими жирными аминами	520	–	–	–	147	119

Примечание 1 – Эмульсия на основе добавки и алифатических аминов (10 : 1);

Примечание 2 – Расход связующего – 0,03% от массы удобрения.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования влияния разработанных составов реагентов-собираателей, содержащих побочные продукты производства смазочных масел, на пенообразующие свойства новых, перспективных и промышленных реагентов-вспенивателей, используемых в процессе сильвиновой флотации. Представлена оригинальная методика оценки пенообразующих свойств реагентов на основе данных газохроматографических и физико-химических исследований.

Поскольку в процессе флотации молекулы реагента-вспенивателя, взаимодействуя с молекулами реагента-собираателя (смесь амина жирного ряда с жидкими парафинами), способны усилить собирательное действие последних, то представляло интерес исследовать взаимодействие в таких системах. Для

Таблица 12 – Антислеживающее действие органических добавок (расход антислеживателя – 0,1% от массы хлорида калия)

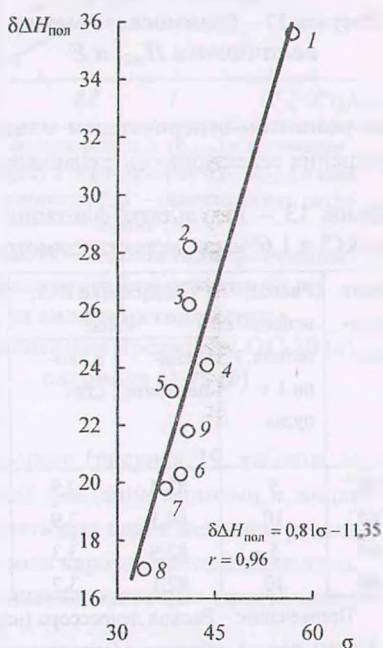
Антислеживатель	Слеживаемость, кг/см ²
Промышленный ¹	0,58
Глицериновый гудрон	0,38
Слоп-вокс	0,32
Гидрофобизатор ГЧ-1	0,33

Примечание¹ – амины + жидкие парафины (1 : 10 м. ч.).

отличие в парциальных молярных энтальпиях растворения *n*-октана ($\Delta H^M = \Delta H_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{вз}}$) обусловлено в первую очередь составляющей, характеризующей энергию межмолекулярного взаимодействия в фазе растворителя, которая может быть оценена величиной $\Delta H_{\text{пол}}$ – энтальпией образования полости молекулярных размеров. Поскольку определить $\Delta H_{\text{пол}}$ экспериментально нельзя, то были рассчитаны величины относительных энтальпий образования полости $\delta\Delta H_{\text{пол}}$ как разность между величинами ΔH^M при растворении *n*-октана в исследуемых жидких фазах и неполярном растворителе – пентадекане. Для исследуемых растворителей соблюдаются две корреляционные зависимости: взаимосвязь между поверхностным натяжением реагентов-вспенивателей и величиной $\delta\Delta H_{\text{пол}}$ (рисунки 16) и взаимосвязь между характеристикой молекулярного силового поля растворителя $E = \frac{\mu^2}{V} \cdot 10^2$ (где μ – дипольный момент; V – мольный объем молекулы растворителя) и характеристикой вспениваемости по А.В. Думанскому $H_{\text{макс}}$ (значение максимальной высоты столба пены, полученного при вспенивании в динамических

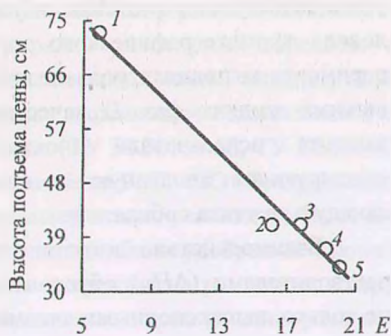
этом испытываемые реагенты в условиях хроматографического эксперимента выполняли роль неподвижных жидких фаз. В качестве элюента использовали *n*-октан, имитирующий аполярную составляющую реагента-собираателя.

Взаимодействие *n*-октана с растворителями ($\Delta H_{\text{вз}}$) обусловлено только дисперсионными силами и достаточно постоянно, поэтому



1 – тетраэтилгликоль; 2 – гексаметиленфосфортриамид; 3 – пропиленкарбонат; 4 – триэтилгликоль; 5 – диэтиловый эфир метилцеллозольва; 6 – тетраметилгликоль; 7 – диметилформамид; 8 – тетрагидрофурапириловый спирт; 9 – *N*-метилпириролидон

Рисунок 16 – Взаимосвязь между $\delta\Delta H_{\text{пол}}$ и поверхностным натяжением реагентов (σ)



1 – ТГФС; 2 – ЦЭЭТГФС; 3 – N-МП;
4 – ДМФА; 5 – γ-БЛ

Рисунок 17 – Взаимосвязь между величинами H_{\max} и E

условиях раствора, насыщенного по компонентам сильвиновой руды при 25°C, содержащего реагент-вспениватель (рисунок 17). Согласно графическим данным молекулы н-алкана с наименьшими энергетическими затратами будут внедряться между молекулами тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС), т.е. взаимодействие в системе н-октан–ТГФС будет происходить в наиболее благоприятных условиях. Как видно из таблицы 13, использование ТГФС в качестве реагента-вспенивателя позволяет в сравнении с промышленным реагентом-вспенивателем повысить качество целевого продукта за счет улучшения селективности разделения.

условиях раствора, насыщенного по компонентам сильвиновой руды при 25°C, содержащего реагент-вспениватель (рисунок 17). Согласно графическим данным молекулы н-алкана с наименьшими энергетическими затратами будут внедряться между молекулами тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС), т.е. взаимодействие в системе н-октан–ТГФС будет происходить в наиболее благоприятных условиях. Как видно из таблицы 13, использование ТГФС в качестве реагента-вспенивателя позволяет в сравнении с промышленным реагентом-вспенивателем повысить качество целевого продукта за счет улучшения селективности разделения.

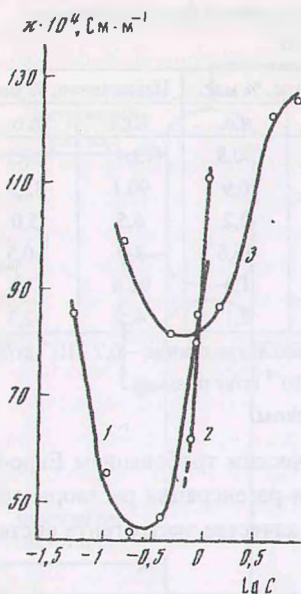
Таблица 13 – Результаты флотации сильвинитовой руды, содержащей 28,0% мас. KCl и 1,6% мас. нерастворимого остатка (н.о.)

Реагент-вспениватель	Расход вспенивателя, г на 1 т руды	Содержание KCl, % мас.		Содержание н.о. в концентрате, % мас.	Извлечение, % мас.		Кoeffициент	
		в концентрате	в хвостах		KCl	н.о.	разделения по Годэну	обогащение по Хан-коку
ТГФС	5	83,4	2,9	0,86	92,9	16,8	168,2	0,93
ТГФС	10	84,1	2,9	0,86	92,8	16,6	177,1	0,93
T-66	5	82,9	3,3	0,93	91,2	17,6	142,1	0,91
T-66	10	82,1	3,2	0,95	92,2	18,6	138,7	0,88

Примечание – Расход депрессора (натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) – 200 г на 1 т руды, расход собирателя (октадециламин + жидкие парафины) – 50 г на 1 т руды

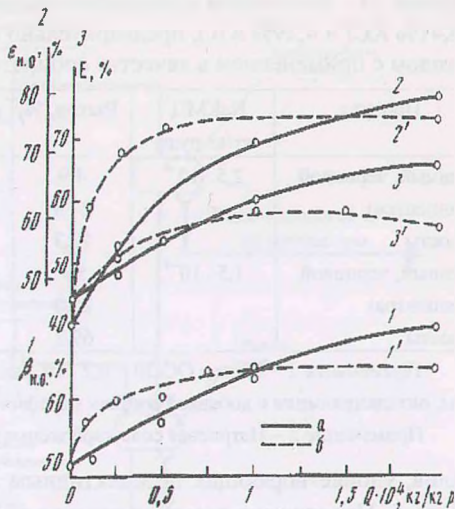
В разделе 4.4 показано, что важнейшим условием успешной флотации сильвина является эффективное подавление отрицательного влияния на основную флотацию остаточного количества глинисто-карбонатных шламов. Перспективными реагентами для флотационного обесшламливания являются продукты нефтехимического синтеза – оксигетилированный олеиновый спирт (оксанол O-18), оксигетилированный октадециловый спирт (препарат ОС-20), смесь этих реагентов, а также статистический сополимер оксида этилена и оксида пропилена (гидропол-200).

Исследование свойств растворов неионогенных ПАВ (например, рисунок 18) показало, что наибольший интерес как реагент-собиратель шламов



1 – препарат ОС-20; 2 – оксанол О-18; 3 – смесь препарата ОС-20 и оксанола О-18

Рисунок 18 – Зависимость удельной электропроводности (χ) водно-солевых растворов поверхностно-активных веществ от концентрации (C) при 25°C



1, 1' – содержание н.о. ($\beta_{\text{н.о.}}$) в шламовом продукте; 2, 2' – извлечение н.о. ($\epsilon_{\text{н.о.}}$) в шламовом продукте; 3, 3' – селективность разделения (E)

Рисунок 19 – Показатели флотации нерастворимого остатка (н.о.) из сильвинитовой руды с применением препарата ОС-20 (а), оксанола О-18 (б)

представляет препарат ОС-20, применение которого (рисунок 19, таблица 14) положительно влияет на показатели сильвиновой флотации аминами и жидкими парафинами, так как позволяет ее осуществлять при вдвое меньшем расходе дефицитного реагента-депрессора – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

В пятой главе представлены данные, подтверждающие практическую значимость результатов научных исследований.

Новизна предложенных экстракционных технологий состоит в том, что вводится новый фактор воздействия на процесс селективного разделения – это соэкстрагент.

Процесс экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга промышленным растворителем ТЭГ в присутствии 5% массовых этилового спирта позволяет повысить извлечение ароматических углеводородов. В результате без дополнительных затрат на растворитель возрастает выработка сырья для процессов основного органического и нефтехимического синтеза (бензола, ксилолов) и одновременно создаются условия для получения

Таблица 14 – Результаты обогащения сильвинитовой руды (24,41% KCl и 4,29% н.о.), предварительно обесшламленной флотационным методом с применением в качестве собирателя ОС-20¹

Продукт	NaKMЦ ² , кг/кг руды	Выход, %	Содержание, % мас.		Извлечение, % мас.	
			KCl	н.о.	KCl	н.о.
Пенный, черновой	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,9	17,3	50,8	3,4	59,1
Концентрат		24,8	90,3	0,9	90,1	35,9
Хвосты		70,3	2,3	2,2	6,5	5,0
Пенный, черновой	$1,5 \cdot 10^{-4}$	5,7	16,7	46,6	3,9	60,5
Концентрат		25,0	89,4	1,3	91,6	7,2
Хвосты		69,2	1,6	2,1	4,5	32,3

Примечание 1 – Расход ОС-20 – $0,2 \cdot 10^{-4}$ кг/кг руды, полиакриламида – $0,2 \cdot 10^{-4}$ кг/кг руды, октадециалмина с добавкой жидких парафинов – $0,5 \cdot 10^{-4}$ кг/кг руды.

Примечание 2 – Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы.

топлив, удовлетворяющих перспективным экологическим требованиям Евро-4 и Евро-5. Предложена схема выделения экстракта и регенерация растворителя для технологического процесса с использованием в качестве экстрагента системы ТЭГ+этиловый спирт (рисунок 20).

Предложенный способ экстракции является результатом исследований, выполненных согласно ХД-07.8811(ХД 99-102) с ОАО «Нафтан». Способ получил положительную оценку ОАО «Нафтан» и рассматривается как перспективный вариант экстракции ароматических углеводородов на установке «Каталитический риформинг-5» (блок экстракции) после реализации комплексной программы модернизации и реконструкции ОАО «Нафтан» («Нафтан 2005–2008»), охватывающей весь технологический цикл завода.

Разработанный способ селективной очистки масляного сырья фенолом, содержащим 5% масс. тетраметилсульфона позволит на установке А-37/1 «Фенольная-2» ОАО «Нафтан» увеличить отбор масляного рафината и улучшить его качество. Новый реагентный режим не приводит к изменению технологического процесса (рисунок 21). Расчеты, выполненные в ОАО «Нафтан» показали, что экономический эффект от реализации разработанной экстракционной технологии может составить 150 млн. руб./ год.

Разработанные процессы экстракционного разделения нефтепродуктов с применением соэкстрагентов включены в лекционные курсы, читаемые студентам специализации 1-48 01 02 01 «Технология основного органического и нефтехимического синтеза», и учебное пособие «Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов».

Побочные продукты парафинового основания, получаемые на стадии депарафинизации масляных рафинатов производства базовой основы масел, предложено вводить в составы реагентов, используемых в технологии калийных

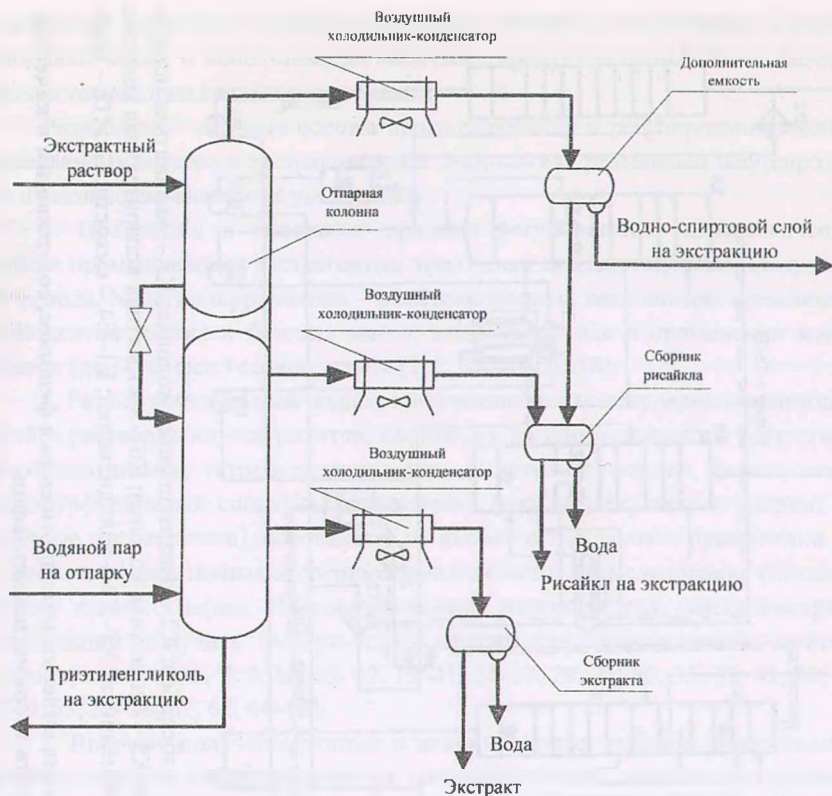


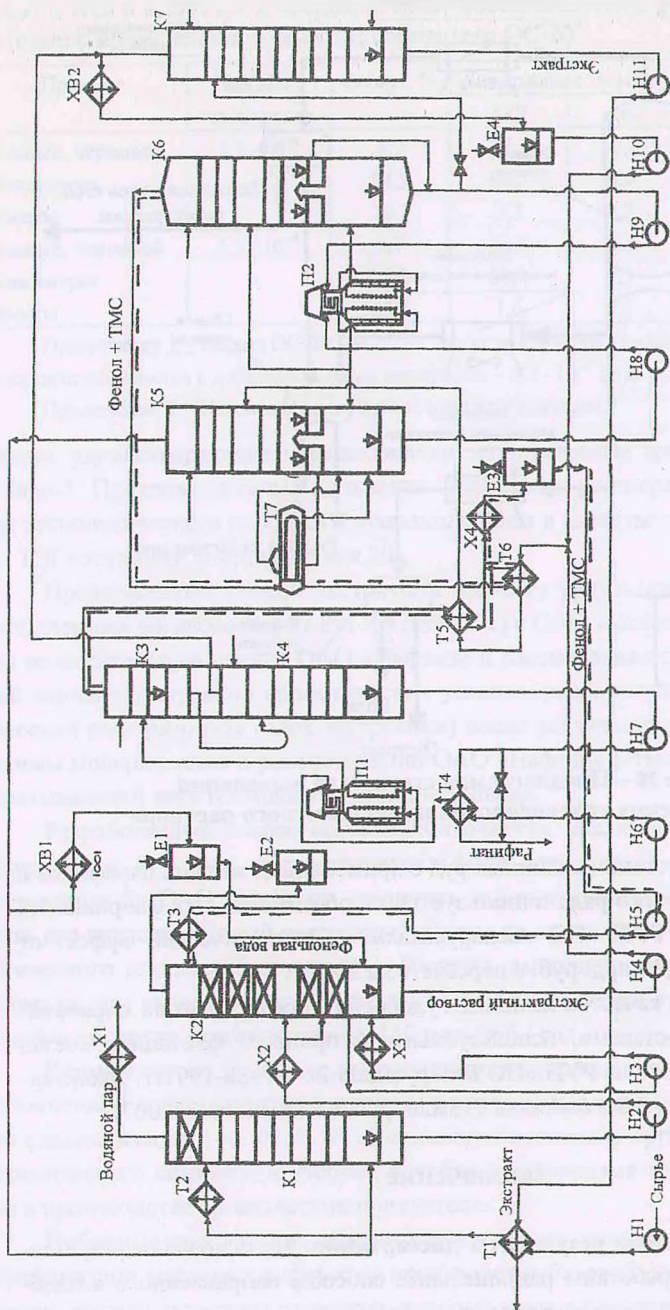
Рисунок 20 – Предлагаемая схема узла выделения ароматических углеводородов из экстрактивного раствора

удобрений. Режим флотации калийных руд с применением жидких парафинов в смеси с аминами жирного ряда **используется** на обогатительных фабриках 1,2 и 3 рудоуправлений РУП «ПО «Беларуськалий». Экономический эффект от внедрения составил 2,2 млрд. руб. в пересчете на 2007 г.

Для улучшения качества калийных удобрений предложено их обрабатывать реагентными составами, используемыми в процессе флотации. Состав амин+слоп-вок внедрен на РУП «ПО Беларуськалий» в 1988-1991гг. Экономический эффект от внедрения составил 715млн. руб. в пересчете на 2007г.

Заключение

Основные научные результаты диссертации. На основании результатов исследований разработаны рациональные способы направленного воздействия на промышленные экстракционные процессы разделения нефтепродуктов в



XB1, XB2 – Аппараты воздушного охлаждения; K1 – абсорбер; K2 – экстракционная колонна; K3 – рафинатная испарительная колонна; K4 – рафинатная отпарная колонна; K5 – сушильная колонна; K6 – экстракционная испарительная колонна; K7 – экстракционная отпарная колонна; T1–T6 – теплообменники; X1–X4 – холодильники; E1–E4 – емкости; П1, П2 – трубчатые печи; H1–H11 – насосы
 Рисунок 21 – Принципиальная технологическая схема очистки масляного сырья фенолом, содержащим в качестве соэкстрагента тетраметилсульфон

технологиях получения высококачественных компонентов моторных топлив и смазочных масел и использования побочных продуктов производства базовых масел в технологии калийных удобрений.

Разработаны научные основы прогнозирования и регулирования свойств разделяющих агентов в экстракционных технологиях разделения нефтепродуктов и технологии калийных удобрений:

1. Предложен и обоснован принцип регулирования технологических свойств промышленных экстрагентов: триэтиленгликоля, тетраметилсульфона, фенола, N-метилпирролидона – в экстракционных технологиях производств компонентов топлив и базовых масел, заключающийся в применении малых добавок (до 10% масс.) соэкстрагента [1, 2, 27, 29–31, 38].

2. Развита комплексный подход к изучению межмолекулярных взаимодействий в растворах неэлектролитов, состоящих из промышленного экстрагента (триэтиленгликоль, тетраметилсульфон, N-метилпирролидон, фенол, тетрагидрофуруриловый спирт) и соэкстрагента (низкомолекулярные спирты, апротонные растворители), основанный на взаимосогласованном применении ряда высокоинформативных экспериментальных методов исследования (газожидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, волнометрия, вискозиметрия), позволивший получить эмпирические зависимости, описывающие свойства жидкой фазы [1–4, 6, 7, 9, 14, 15, 17, 19–21, 24–27, 29, 31, 32, 35, 38, 41, 42, 45, 48, 49, 53, 56–59, 61, 62, 64–66].

3. Впервые получены данные о влиянии малых добавок апротонных и протонодонорных соэкстрагентов на среднюю степень ассоциации промышленных экстрагентов, находящихся в состоянии течения, т.е. в условиях, моделирующих реальные процессы экстракции.

Установлено, что интенсивность межмолекулярных взаимодействий характеризует удельная энтальпия активации вязкого течения растворителя, оцениваемая величиной $\Delta H_v^\# / f$, где $\Delta H_v^\#$ – энтальпия активации вязкого течения, f – средняя степень ассоциации растворителя в состоянии течения.

Предложена методика для оценки влияния специфических взаимодействий между компонентами разделяющих агентов на степень их структурирования, основанная на сопоставлении энтальпий активации вязкого течения реальных экстрагентов и гипотетических растворителей, т.е. жидких сред, где не реализуются специфические взаимодействия [1, 24, 38].

4. Предложен термодинамический критерий оценки растворяющей способности разделяющих агентов различной химической природы в процессах жидкостной экстракции – плотность энергии межмолекулярного взаимодействия (притяжения), который численно равен отношению энтальпии активации вязкого течения растворителя $\Delta H_v^\#$ к величине его молярного объема V [30, 38].

5. Установлено, что малые добавки соэкстрагентов: этилового спирта,

изопропилового спирта, N-метилпирролидона, тетраметиленсульфона, диметилсульфоксида, тетрагидрофурфурилового спирта, ацетона, этиленгликоля – изменяют свойства базовых промышленных экстрагентов (термодинамические характеристики вязкого течения, среднюю степень ассоциации растворителя в состоянии течения) не по правилу аддитивности. Это обусловлено тем, что энергия взаимодействия между молекулами экстрагента и соэкстрагента существенно отличается от энергии взаимодействия в системе экстрагент – экстрагент [1, 24, 25, 27, 29–31, 38].

6. Впервые получены данные о влиянии на фазовое равновесие в системах «n-гексан – бензол – промышленный растворитель (триэтиленгликоль, тетраметиленсульфон)» малых добавок соэкстрагентов – этилового спирта, изопропилового спирта, тетраметиленсульфона, N-метилпирролидона. Установлено, что малые добавки соэкстрагента изменяют растворяющую способность и селективность базового экстрагента не по правилу аддитивности, и это может быть использовано при разработке способов повышения эффективности экстракции [1, 28, 63].

7. Впервые на основе данных газохроматографического исследования представлено термодинамическое обоснование целесообразности применения побочных продуктов производства базовых масел, содержащих в качестве основного компонента комплексобразующие парафиновые углеводороды, в операции сальвиновой флотации. Показано, что на поверхности кристаллического хлорида калия, обработанного амином, наиболее эффективно сорбируются парафиновые углеводороды нормального строения (теплота адсорбции составляет 55 кДж/моль). Предложено в качестве сорбента к аминам жирного ряда использовать нефтяные аполярные реагенты, содержащие не менее 95% комплексобразующих парафиновых углеводородов. Это жидкие парафины, слоп-вокс, петролатум, гач, кубовый остаток от перегонки гача (КОГ) [1, 5, 11, 41, 43, 55].

8. Предложены оригинальные методы оценки пенообразующих свойств реагентов в процессе сальвиновой флотации, основанные на сопоставлении термодинамических характеристик жидких фаз с параметрами, характеризующими их пенообразующую способность [1, 8, 12, 44, 46, 47, 51, 55].

9. Установлено, что нефтяные аполярные реагенты парафинового основания не оказывают отрицательного влияния на флотационную активность как традиционных реагентов шламовой флотации и пенообразователей, так и новых наиболее эффективных флотореагентов [1, 13, 16, 34].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. На основании выполненных исследований предложены соэкстрагенты к промышленным разделяющим агентам: триэтиленгликолю, тетраметиленсульфону, фенолу, N-метилпирролидону, – обеспечивающие повышение эффективности очистки компонентов моторных топлив от ароматических углево-

дородов и, в частности, бензола, а также базовой основы нефтяных масел от полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтовых (коксогенных) соединений. Новые экстракционные технологии защищены патентами, могут быть использованы на отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах, включены в монографию, учебное пособие, лекционный материал к курсу «Химия и технология переработки нефти и газа», читаемый для студентов специализации 1-48 01 02 01 «Технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Установлено, что введение соэкстрагентов в растворители селективной очистки масел – фенол и N-метилпирролидон – положительно влияет на их экстракционные свойства. Для экстракционных систем с фенолом растет селективность разделения, а системы с N-метилпирролидоном проявляют улучшенные селективные и избирательные свойства при очистке остаточного масляного сырья [1, 2, 18, 20, 22, 23, 26, 30, 32, 40, 60, 85–95].

2. Разработанный способ экстракции ароматических углеводородов из бензинов риформинга селективным растворителем триэтиленгликолем, содержащим 5% мас. этилового спирта, положительно оценен на ОАО «Нафтан» и может обеспечить на установках каталитического риформинга Л-35-6 (блок экстракции) увеличение выработки как высококачественных экологически чистых компонентов автомобильных бензинов, так и моноциклических ароматических углеводородов – сырья для промышленности основного органического и нефтехимического синтеза.

Согласно расчетам, выполненным в ОАО «Нафтан», при селективной очистке масляного сырья промышленным экстрагентом фенолом, содержащим 5% мас. соэкстрагента (тетраметиленсульфона), может быть получен экономический эффект в 150 млн. руб. в год за счет увеличения выхода рафината на 5% мас. [1, 67, 85, 86, 95].

3. Предложен рациональный способ использования побочных продуктов производства базовых масел из нефти: жидких парафинов, гача, петролатума, кубовых остатков от вакуумной перегонки гача (ГЧ-1, КОГ). Показано, что нефтяные аполярные реагенты как сореагенты улучшают свойства промышленных и новых перспективных флотационных реагентов в процессе обогащения сильвинитовых руд, обеспечивают снижение расхода дорогостоящих реагентов (алифатических аминов, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы).

Предложен способ подготовки реагентной смеси амин + нефтяной аполярный реагент для введения во флотационную пульпу.

Способы флотации KCl из сильвинитовой руды защищены авторскими свидетельствами, а реагент-собиратель амин жирного ряда + жидкие парафины внедрены и используются на РУП «ПО «Беларуськалий». Экономический эффект

от внедрения составил 2,2 млрд. руб. [1, 5, 10, 11, 13, 43, 50, 52, 54, 68–75, 77, 79, 82].

4. Предложено использовать разработанные составы реагентов-собираателей для обработки калийных удобрений с целью улучшения их эксплуатационных характеристик (снижения слеживаемости, пылимости). Предложенные способы получения калийных удобрений защищены авторскими свидетельствами и патентами. Реагент амин + слоп-вокс внедрен на РУП «Ю «Беларуськалий». Экономический эффект от внедрения составил 715 млн. руб. [55, 78, 80, 81, 83, 84].

Список публикаций соискателя

1. Грушова, Е.И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2006. – 172 с. (Монография).

2. Грушова, Е.И. Разделение углеводов методом жидкостной экстракции / Е.И. Грушова // Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов. Учеб. пособие. – Минск: 2003. – гл. 2. – С. 85–89.

Статьи

3. Щербина, Е.И. К вопросу об использовании смешанных растворителей на основе диметилсульфоксида / Е.И. Щербина, О.П. Дмитриева, Е.И. Грушова // Общая и прикладная химия: сб. науч. ст. // Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова; под науч. ред. В.В. Печковского. – Минск: Высшая школа, 1974. – Вып. 6. – С. 119–122.

4. Щербина, Е.И. Газохроматографическое исследование смешанных растворителей углеводов / Е.И. Щербина. А.Э. Тененбаум, Е.И. Грушова // Нефтехимия. – 1977. – Т.17, № 1. – С. 169–173.

5. Исследование адсорбционной активности сильвинитовых руд и глинистых шламов по отношению к аполярным реагентам методом газовой хроматографии / Е.И. Грушова, А.Е. Поляков, З.С. Подлесная, Е.И. Щербина // Науч.-техн. реф. сборник, серия «Калийная промышленность». – М.: НИИТЭХим, 1979. – С. 1–4.

6. Грушова, Е.И. Исследование ассоциативного состояния полярных растворителей методом ГЖХ / Е.И. Грушова, А.Э. Тененбаум, Е.И. Щербина // Журн. физ. химии. – 1979. – Т.52, № 6. – С. 1546–1549.

7. Грушова, Е.И. Использование параметра Роршнейдера для оценки селективных и растворяющих свойств биэкстрагентов состава гликоль – N-метилпирролидон / Е.И. Грушова. А.Э. Щербина, Е.И. Щербина // Нефтехимия. –

1982. – Т.22, № 1. – С. 141–143.

8. Влияние полярных органических растворителей на вспениваемость растворов, насыщенных по компонентам сильвинитовой руды / Е.И. Щербина, Е.И. Грушова, А.Е. Поляков, З.С. Подлесная // Химическая промышленность. – 1984. – № 1. – С. 135–139.

9. Щербина, А.Э. Газохроматографическое исследование энергетики комплексообразования в системах углеводороды – полярные растворители / А.Э. Щербина, Е.И. Грушова // Нефтехимия. – 1984. – Т. XXIV, № 1. – С. 135–139.

10. Грушова, Е.И. Новые реагенты-собиратели для обесшламливания калийсодержащих руд флотационным способом / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, Т.С. Шаститко // Пути дальнейшей интенсификации и повышения эффективности производства калийных удобрений: сб. науч. ст. – Пермь, 1985. – С. 12–15.

11. Опыт внедрения нового реагента-собирателя при флотации сильвина / А.Е. Поляков, Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, З.С. Подлесная, Н.И. Воробьев // Флотационные реагенты; под ред. А.М. Гольмана, И.Л. Дмитриевой. – М.: Наука, 1986. – С. 186–189.

12. Оценка действия реагентов как вспенивателей на основе данных газохроматографического эксперимента и физико-химического анализа / Е.И. Щербина, Е.И. Грушова, З.С. Подлесная, А.Е. Поляков // Флотационные реагенты; под ред. А.М. Гольмана, И.Л. Дмитриевой. – М.: Наука, 1986. – С. 223–226.

13. Совершенствование реагентных режимов флотационного обесшламливания низкосортных сильвинитовых руд / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, А.Е. Поляков, Т.С. Шаститко // Переработка труднообогатимых руд (теория и практика); под ред. Г.Д. Краснова, Г.Н. Назарова. – М.: Наука, 1987. – С. 227–230.

14. Грушова, Е.И. Газохроматографическое исследование термодинамических характеристик сольватации в системах углеводороды – бинарные растворители / Е.И. Грушова // Журн. физ. химии. – 1989. – Т.62, № 6. – С. 1678–1681.

15. Грушова, Е.И. Исследование термодинамики растворения углеводородов в бинарных растворителях состава гликоль – трибутилфосфат / Е.И. Грушова, А.Э. Щербина // Журн. общ. химии. – 1994. – Т.64, вып.4. – С. 571–576.

16. Грушова, Е.И. Вязкость и электропроводность солевых растворов препарата ОС-20 с добавкой полиакриламида / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, М.В. Тюшнякова // Весці акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 1. – С. 107–109.

17. Грушова, Е.И. Термодинамические свойства двойных жидких систем

состава гликоль – ϵ -капролактам / Е.И. Грушова, А.Э. Щербина, А.В. Кучук // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и химическая технология. – Минск: БГТУ. – 1997. – Вып. V. – С. 24–32.

18. Грушова, Е.И. Получение экстрагентов на основе отходов производства поликапроамида / Е.И. Грушова, А.В. Кучук // Ресурсосбережение, энергосбережение и компьютеризация в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: Труды первой междунар. научно-практической конференции (РЭКнефтехим-1) // Полоцкий гос. ун-т; редкол.: Э.М. Бабенко, С.И. Хорошко, О.Н. Жаркова. – Новополоцк, 1998 – С. 91–93.

19. Grushova, E.I, Prognostication of the extraction process based on results of physical investigation / E.I. Grushova, A.I. Usevich, S.G. Linchenko // Solvent Extraction. – Moscow, 1998. – P. 121–131.

20. Грушова, Е.И. Регулирование эффектов среды в процессе экстракции гликолями / Е.И. Грушова, А.В. Кучук // Современные проблемы химии и технологии экстракции. Т. II.; сб. статей // РАН; Ин-т общ. и неорган. химии им. Н.С. Курнакова; редкол.: А.И. Холькин, Е.В. Юртов. – М., 1999. – С. 54–59.

21. Кучук, А.В. Физико-химическое исследование бинарных жидких систем гликоль – этанол / А.В. Кучук, Е.И. Грушова // Весці Нац. Акад. навук Беларусі, Сер. хім. навук. – 1999. – № 3. – С. 42–45.

22. Грушова, Е.И. Исследование влияния активизирующих добавок на экстракционные свойства фенола / Е.И. Грушова, О.Н. Бондарук, Е.С. Талерко // Труды БГТУ. Сер. IV. Хим. и технол. орган. веществ. – Минск, 2001. – Вып. IX. – С. 73–76.

23. Грушова, Е.И. Применение смесей экстрагентов для очистки минеральных масел / Е.И. Грушова // Химия и технология экстракции. Т.1.; сб. науч. трудов // Российский хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева; редкол.: А.И. Холькина [и др.]. – М., 2001. – С. 343–347.

24. Grushova, E.I. The thermodynamic Functions of Viscous Flow Activation and Structural Features of Triethylene Glycol – Aprotic Polar Solvent Binary Extractants / E.I. Grushova, A.I. Yusevich // Russian Journal of Physical Chemistry, 2006. – V. 80, Suppl. 1. – P. S189–S192.

25. Ремез, В.В. Исследование водородных связей в системе фенол – апротонный растворитель / В.В. Ремез, Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Труды Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 32–34.

26. Грушова, Е.И. Влияние природы сырья на эффективность селективной очистки масляных фракций N-метилпирролидоном, содержащим соэкстрагент / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич, А.В. Кучук, Ю.С. Новикова // Труды БГТУ. Сер. IV. Хим. и технол. орган. веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 39–41.

27. Грушова, Е.И. Структурно-термодинамические характеристики раз-

бавленных растворов спиртов в апротонных растворителях / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 12. – С. 2194 – 2197.

28. Кучук, А.В. Исследование фазовых равновесий в тройных системах гексан – бензол – триэтиленгликоль, содержащий соэкстрагент / А.В. Кучук, Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV. Хим. и техн. орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 38 – 43.

29. Грушова, Е.И. Межмолекулярные взаимодействия и свойства смесей триэтиленгликоля с этанолом и изопропиловым спиртом / Е.И. Грушова, А.В. Кучук // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т.80, №12. – С. 1994–1997.

30. Грушова, Е.И. Экстракционные свойства смесей тетрагидрофурурилового спирта с ацетоном, этиловым спиртом, этиленгликолем / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 6. – С. 454 – 456.

31. Грушова, Е.И. Вязкость и особенности структуры в системах фенол – N-метилпирролидон и фенол – диметилсульфоксид / Е.И. Грушова, А.В. Кучук, А.И. Юсевич // Журн. общ. химии. – 2007. – Т. 77, вып. 8 – С. 1243–1246.

Материалы конференций

32. Грушова, Е.И. Оценка термодинамических параметров комплексов с переносом заряда в системах бинарные растворители – ненасыщенные углеводороды / Е.И. Грушова, А.Э. Щербина // Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли: материалы VII Всесоюз. совещания по проблеме, Черногоровка, 3-10 июля, 1988 г. // Ин-т химической физики АН СССР; редкол.: М.З. Алдошина [и др.]. – Черногоровка, 1988. – С. 86.

33. Флотационные реагенты на основе отходов химических и нефтехимических производств / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, С.А. Гугович, Г.В. Жевжик, Л.В. Бахмутская / Материалы юбилейной науч.-техн. конф. по итогам науч.-иссл. работ; Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1990. – С. 157–158.

34. Основы действия и применения неогенных ПАВ при флотации высокоглинистых калийсодержащих руд / Е.И. Грушова А.Е. Поляков, М.В. Тюшнякова, Т.С. Шаститко, С.А. Гугович / Материалы юбилейной науч.-техн. конф. по итогам науч.-иссл. работ; Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова; редкол.: Н.И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1990. – С. 165.

35. Grushova, E.I. Intermolecular interactions and extraction parameters in system hydrocarbons biextraction (agents) / E.I. Grushova, A.E. Shcherbina, E.I. Shcherbina // ISECOS-92. International organic substances solvent extraction conference: mat. of conf. Voronezh, Russia. 11-17 october 1992 y. // VGTU; redcol.: Ya.I. Corenman [et. all.]. – Voronezh, 1992. – P. 75–76.

36. Кучук, А.В. Совершенствование технологии выделения ароматиче-

ских углеводов из катализаторов риформинга / А.В. Кучук, Е.И. Грушова // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27-28 октября 1998 г. // Белорус. гос. технол. ун-т.; редкол.: Н.Р. Прокопчук, Н.И. Воробьев. – Минск, 1998. – С. 126–128.

37. Грушова, Е.И. Применение активирующих добавок при экстракции аренов из катализаторов риформинга / Е.И. Грушова, М.В. Курожко, А.В. Кучук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 9-10 ноября 2000 г. // Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 124–125.

38. Грушова, Е.И. Совершенствование экстракции аренов из катализаторов риформинга с использованием соэкстрагентов / Е.И. Грушова // Каталог докладов III Междунар. конф. «Экстракция органических соединений», Воронеж, 17-24 октября 2005 г. // РАН, Воронежская гос. технол. ун-т; редкол.: Ю.А. Золотов [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 227.

39. Новикова, Ю.С. Совершенствование технологии селективной очистки базовых компонентов масел / Ю.С. Новикова, Е.И. Грушова, В.В. Ремез // Матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології», м. Київ 15-19 травня. 2006 р. // Націон. авіаційний ун-т, Українська нафтова академія; редкол.: В.П. Бабак [і др.]. – Київ: Книжкове вид-но НАУ, 2006. – С. 54 – 55.

40. Грушова, Е.И. Применение соэкстрагентов для интенсификации селективной очистки масляных дистиллятов фенолом / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич // Материалы научно-практической конференции нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007. Уфа. 22-25 мая, 2007 г.: сб. науч. ст. // Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков, ОАО «Уфанефтехим», ГУП «Институт нефтепереработки РБ». – Уфа, 2007. – С. 121–122.

Тезисы докладов

41. Грушова, Е.И. Применение газожидкостной хроматографии для исследования взаимодействия во флотационных системах / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, Л.М. Виноградова // Хроматографические методы в цветной и черной металлургии: тез. науч.-техн. конф., Челябинск, 1981 г. – Челябинск, 1981. – С. 39–40.

42. Щербина, А.Э. Разделение сложных углеводородных смесей бинарными растворителями на основе тетраметилсульфона / А.Э. Щербина, Е.И. Грушова // Тез. докл. IV науч. конф. по аналит. химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР: Таллин, 6–8 сентября, 1982 г. // АН ЭССР, Таллин.

политех. ин-т; редкол.: М.А. Вейдерма [и др.]. – Таллин, 1982. – С. 304.

43. Грушова, Е.И. Исследование новых реагентов для флотации сильвина из калийсодержащих руд / Е.И. Грушова, З.С. Подлесная // Науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов, посвященная вопросам добычи и переработки калийных солей Старобинского месторождения: тез. докл., Минск, 25-26 мая 1982 г. // Белорус. филиал всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та галургии. – Минск, 1982. – С. 42.

44. Грушова, Е.И. Исследование взаимодействий во флотационных системах типа собиратель-пенообразователь / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина // Тез. докл. VIII Всесоюзной конф. по коллоидной химии и физико-химической механике: Ташкент, 31 мая – 3 июня 1983 г.: в 3 ч. // АН УзССР, Узбек. политехн. ин-т им. Беруни; редкол.: Э.А. Ахмедов [и др.]. – Ташкент, 1983. – Ч. 3. – С. 106–107.

45. Щербина, А.Э. Оценка термодинамических параметров сольватации и комплексообразования с применением данных по энтальпии растворения / А.Э. Щербина, Е. И. Грушова, Е.И. Щербина // VI Менделеевская дискуссия «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне»: тез. докл., Харьков, 25-27 октября 1983 г.: в 2 ч. / АН СССР, Харьковский гос. ун-т им. А.М. Горького; редкол.: А.Н. Кругляк [и др.]. – Харьков, 1983. – Ч.1. – С. 52.

46. Грушова, Е.И. Исследование пенообразующей способности флотационных растворов, содержащих добавки полярных органических растворителей / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина // Тезисы докл. VIII Всесоюзной конф. по коллоидной химии и физико-химической механике: Ташкент, 31 мая – 3 июня 1983 г.: в 3 ч. // АН УзССР, Узбек. политехн. ин-т им. Беруни; редкол.: Э.А. Ахмедов [и др.]. – Ташкент, 1983. – Ч. 3. – С. 119–120.

47. Грушова, Е.И. Влияние органических полярных растворителей на пенообразующие свойства водно-солевых растворов / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, А.Е. Поляков // Физико-химическая механика дисперсионных систем и материалов: тезисы II Республиканской конф: Одесса, октябрь, 1983 г.: в 2 ч. // Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А.В. Думанского; редкол.: Н.Н. Круглицкий [и др.] – Киев, 1983. – Ч. 2. – С. 256–257.

48. Щербина, А.Э. Сольватирующая и комплексообразующая способность растворителей по отношению к углеводородным мономерам различной степени ненасыщенности / А.Э. Щербина, Е.И. Грушова // Тез. докл. VI Всесоюз. совещания по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» // Ин-т хим. физики АН СССР; редкол.: М.З. Алдашина [и др.]. – Черногловка, 1984. – С. 226.

49. Грушова, Е.И. Газохроматографическое исследование термодинамики растворения углеводов в новых бинарных жидких фазах / Е.И. Грушова,

А.Э. Щербина // IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии: тез. докл., Куйбышев, 25-29 мая 1987 г. // Науч. Совет АН СССР по хроматографии, Всесоюз. науч.-иссл. ин-т по пер-ке нефти, Куйбышевский филиал; редкол.: М.С. Вигдергауз [и др.]. – Куйбышев, 1987. – С. 134–136.

50. Препарат ОС-20 – новый реагент-собиратель для флотации шламов из калийсодержащих руд / Е.И. Грушова, Т.С. Шаститко, А.Е. Поляков, М.В. Тюшнякова // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства. Физико-химические свойства и применение ПАВ. В 9 брошюрах. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. Белгород, 13-17 сентября 1988 г. / НПО «Синтез ПАВ»; редкол.: С.Д. Шукин [и др.]. – Белгород, 1988. – Брошюра 3. – С. 549.

51. Грушова, Е.И. Физико-химическое исследование водной системы хлоридов калия, натрия и гексаметилфосфортриамида (или тетрагидрофурфуролового спирта) / Е.И. Грушова, М.В. Тюшнякова, Л.М. Капоровский, В.М. Валентик // VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу: тез. док-дов. Фрунзе, 28–30 сентября, 1988 г. / Киргиз. госуд. ун-т; редкол.: Ахметова З.Р. [и др.]. – Фрунзе: ИЛИМ, 1988. – С. 548.

52. Грушова, Е.И. Разработка нового реагентного режима флотации калийных руд / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина // Калийные удобрения и их эффективное использование. Тез. докл. Всесоюз. совещания. Солигорск, 27 сентября – 3 октября 1988 г. // ПО «Беларускалий», НПО «Минудобрений», ВНИИ галлургии. – Солигорск, 1988. – С. 107.

53. Грушова, Е.И. Прогнозирование на основе корреляций свойств экстрагентов для разделения нефтехимического сырья / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, А.Э. Щербина // I Всесоюзная конференция «Экстракция органических соединений»: тез. докл., Воронеж, 7-9 июня 1989 г. // Воронежский технол. ин-т; редкол.: Ю.А. Золотов [и др.]. – Воронеж, 1989. – Ч. 2. – С. 11.

54. Адсорбционная способность неионогенного поверхностно-активного вещества гидропола-200 на различных границах раздела фаз / Е.И. Грушова, Т.С. Шаститко, Е.И. Щербина, Г.К. Волчек / Коллоидно-химические проблемы экологии: Тезисы докл. Всесоюз. конф. Минск, 28-30 мая, 1990 г. / ИОНХ АН БССР; редкол.: И.И. Лиштван [и др.]. – Минск, 1990. – С. 112.

55. Грушова, Е.И. Совершенствование технологии получения калийных удобрений на основе использования отходов химических и нефтехимических производств / Е.И. Грушова, Е.И. Щербина // Материалы всесоюз. научн.-практ. конф. «Ученые и специалисты в решении социально-экономических проблем страны»: тез. докл., Ташкент, 11-16 сентября 1990 г. // Науч.-исслед. центр АСАТ; редкол.: И. Богодарова [и др.]. – Ташкент: Узбекистон, 1990. – С. 161–162.

56. Грушова, Е.И. Применение газожидкостной хроматографии для оценки эффективности процессов разделения углеводородных смесей полярными

растворителями / Е.И. Грушова // VI Всесоюз. конф. по аналит. химии органических веществ: тез. докл., Москва 23-25 января 1991 г. // Ин-т элементоорганич. соед. им. А.Н. Несмеянова АН СССР, МГУ им. М.В. Ломоносова; редкол.: Ю.А. Золотов [и др.]. – М.: 1991. – С. 239.

57. Kuchuk, A.V. Thermodynamics of interaction in the systems from hydrocarbons and the binary liquid mixtures glycol + ϵ -caprolactam / A.V. Kuchuk, E.I. Grushova // The problems of solvation and complex formation in solutions. Abstracts of VII International Conference, June 29 – July 2, 1998. Ivanovo, Russia, 1998. – P. 161.

58. Грушова, Е.И. Объемные свойства и межмолекулярные взаимодействия в системах триэтиленгликоль – сульфолан / Е.И. Грушова, М.В. Курожко, В.Н. Коршак // VIII Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»: тез. докл., Иваново, 8-11 октября 2001 г // РАН, Ин-т химии растворов РАН; редкол.: В.К. Абросимов [и др.]. – Иваново, 2001. – С. 173.

59. Grushova, E.I. Investigation of viscous flow characteristics of glycolic solutions of N-methylpyrrolidone // E.I. Grushova, M.V. Kirillova, A.I. Usevich // Proceeding of 5-th Liquid Matter Conference, Konstanz, 14-18 September 2002. – Konstanz, 2002. – P. 254.

60. Грушова, Е.И. Интенсификация жидкостной экстракции на примере очистки масляных фракций фенолом / Е.И. Грушова, О.С. Чуманевич, Н.С. Бойко // Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ: тез. докладов XIII Российской конф. по экстракции и симпозиума. В 3 ч., Москва, 19-24 сентября 2004 г. // Российский хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева; редкол.: А.И. Холькин [и др.]. – М., 2004. – Ч. II. – С. 188.

61. Грушова, Е.И. Газохроматографическое исследование термодинамических характеристик растворов сульфолана в гликолях / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич, Ю.С. Новикова // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл., Москва, 27 июня – 2 июля 2005 г.: в 2 томах // Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова; редкол.: Ю.Д. Третьяков [и др.]. – Москва, 2005. – Т. 2. – С. 69.

62. Кучук, А.В. Термодинамические характеристики активации вязкого течения систем состава триэтиленгликоль – низкомолекулярный спирт / А.В. Кучук, Е.И. Грушова, Ю.С. Новикова // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл., Москва, 27 июня – 2 июля 2005 г.: в 2 томах // МГУ им. М.В. Ломоносова; редкол.: Ю.Д. Третьяков [и др.]. – Москва, 2005. – Т. 2. – С. 70.

63. Кучук, А.В. Равновесие жидкость – жидкость в системах на основе углеводов, триэтиленгликоля и спиртов $C_2 - C_4$ / А.В. Кучук, А.Э. Щерби-

на, Е.И. Грушова // Каталог докладов III Междунар. конф. «Экстракция органических соединений», Воронеж, 17-21 сентября 2005 г. // РАН; Воронежская гос. технол. ун-т; редкол.: Ю.А. Золотов [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 55.

64. Юсевич, А.И. Структурно-термодинамические параметры разбавленных растворов спиртов в апротонных растворителях / А.И. Юсевич, Е.И. Грушова, А.В. Кучук // XVI Международная конференция по химической термодинамике в России RCST 2007: тез. докл., Суздаль, 1-6 июня 2007 г. // РАН; Ин-т химии безводных растворов РАН; редкол.: В.К. Абросимов [и др.]. – Суздаль, 2007. – С. 652 – 653.

65. Грушова, Е.И. Газохроматографическое исследование свойств экстрагентов для разделения и очистки нефтяных фракций / Е.И. Грушова, А.И. Юсевич, А.В. Кучук // Міжнародна конференція «Хроматографічні методи аналізу органічних сполук»: тез. доповідей. Київ, 4–6 верасня 2007 року // Ін-т екологієни і токсикології ім. Л.І. Медведя; редкол.: В.Д. Чміль [и др.] – Киев, 2007. – С. 35.

Рукописи

66. Грушова, Е.И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводородов в бинарных полярных растворителях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Е.И. Грушова. – Минск, 1980. – 211 л.

67. Разработка способа активации экстракции аренев из катализаторов риформинга: отчет о НИР (заключ.) / Белорусский гос. технологический ун-т: рук. темы Е.И. Грушова. Минск, 2001. – 18 с. – № ГР 19994705.

Авторские свидетельства, патенты

68. Собиранель для флотации калийсодержащих руд: а.с. 925397 СССР, МКИ4 В 03 Д 1/02 / Е.И. Щербина, Е.И. Грушова, А.Е. Поляков, Н.И. Воробьев, И.Б. Махлянкин, З.С. Подлесная, В.Г. Зеленкина, А.С. Малахов, М.А. Гамилов, В.Т. Борода, Я.А. Гиндин и Н.К. Филимошкин; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова и Белорус. филиал всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии – № 2875347; заявл. 28.01.80; опубл. 7.05.82. // Открытия. Изобрет. – 1982. – № 17. – С. 27.

69. Способ флотации калийсодержащих руд: а.с. 923622 СССР, МКИЗ В 03 Д 1/02 / Е.И. Щербина, А.Е. Поляков, Е.И. Грушова, З.С. Подлесная; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 2948195; заявл. 29.05.80; опубл. 4.01.82 // Открытия. Изобрет. – 1982. – № 16. – С. 57.

70. Способ подготовки реагентной смеси для флотации калийсодержащих руд: а.с. 1143469 СССР, МКИ4 В 03Д 1/00 / И.Б. Махлянкин, С.А. Меженцева,

М.И. Субоч, Г.В. Жевжик, В.Т. Борода, Э.А. Ларютина, Л.Г. Бердяева, Е.И. Грушова, Н.И. Воробьев, Е.И. Щербина; заявитель Белорус. филиал все-союз. науч.-исслед. и проект. ин-та галургии. – № 3652315; заявл. 17.10.83; опубл. 7.03.85 // Открытия. Изобрет. – 1985. – № 9. – С. 34.

71. Способ флотации глинистокарбонатных шламов из калийсодержащих руд (и его варианты): а.с. 1238799 СССР, МКИ4 В 03D 1/02/ Е.И. Грушова, Т.С. Шаститко, А.Е. Поляков, В.Я. Юшков, Г.В. Жевжик, Е.И. Щербина; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 3817414; заявл.30.03.84; опубл. 22.02.86 // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 2. – С. 13.

72. Собиратель для флотации калийсодержащих руд: а.с. 1314511 СССР, МКИ4 В 03 Д 1/02 / Е.И. Щербина, Е.И. Грушова, Н.И. Воробьев, А.Е. Поляков, З.С. Подлесная, Г.В. Жевжик, Л.В. Бахмутская, Т.М. Зуева, А.Г. Сыресин, В.С. Орлова; заявители Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова, Белорус. филиал всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. – № 3969868; заявл. 23.09.85; опубл. 1.02.87 // Не подлежит опубликованию.

73. Способ флотации калийсодержащих руд: а.с. 1373449 СССР, МКИ4 В 03Д 1/02 / Е.И. Грушова, А.Е. Поляков, Е.И. Щербина, З.С. Подлесная, С.А. Гугович, Т.М. Зуева; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 4100160; заявл. 23.08.86; опубл. 15. 10.87 // Открытия. Изобрет. – 1988. – № 6. – С. 27.

74. Собиратель для флотации калийсодержащих руд: а.с. 1496084 СССР, МКИ4 В 03Д 1/02/ Е.И. Грушова, Е.И. Щербина, Н.И. Воробьев, А.У. Поляков, Г.В. Жевжик, Л.В. Бахмутская, В.В. Смирнов и В.Ф. Игумнов; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова, Белорус. филиал всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии и Горьковское ПО«Горькнефтеоргсинтез». – № 4303213; заявл.8.09.85; опубл. 22.03.89 // Не подлежит опубликованию.

75. Способ флотации калийсодержащих руд: а.с. 1529528 СССР, МКИ4 В 03 Д 1/02/ Е.И. Грушова, А.Е. Поляков, В.В. Смирнов, Е.И. Щербина, Л.В. Бахмутская, С.А. Гугович, М.В. Тюшнякова; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4371965; заявл.15.12.87; опубл. 15.08.89 // Не подлежит опубликованию.

76. Способ очистки масляных фракций нефти: а.с. 1567599 СССР, МКИ5 С 10 G 21/16 / Т.В. Башун, А.Э. Щербина, Е.И. Грушова; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова № 4389168/31-04; заявл. 18.12.87; опубл. 07.12.90 // Открытия. Изобрет. – 1990. – № 20. – С. 102.

77. Способ флотации глинистокарбонатных шламов из сильвинитовых руд: а.с. 1579571 СССР МКИ5 В 03 D 1/02/ Е.И. Грушова, Т.С. Шаститко, М.В. Тюшнякова, Г.К. Корнева, В.Ф. Игумнов, Е.И. Щербина, С.А. Волчек; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова и Белорус. филиал ВНИИ галургии. – № 4476662/ 31-03; заявл. 23.08.88; опубл. 23.07.90 // Открытия. Изобрет.

брет. – 1990. – № 27. – С. 66.

78. Способ получения калийных удобрений: а.с. 1594160 СССР, МКИ5 С 05 Д 1/02 / Е.И. Грушова, В.Н. Авилов, Е.И. Щербина, М.Г. Шемякина; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова, Белорус. филиал ВНИИ галургии. – № 4194935/21; заявл. 18.04.88; опубл. 22.05.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 14. – С. 129.

79. Способ флотации глинистокарбонатных шламов из калийсодержащих руд (и его варианты): а.с. 1610644 СССР МКИ5 В 03D 1/02/ Е.И. Грушова. Т.С. Шаститко, Е.И. Щербина, Г.В. Жевжик, А.Л. Юшков, Г.К. Корнева, А.Е. Поляков; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 4237182/39; заявл. 18.08.88; опубл. 01.08.90 // Открытия. Изобрет. – 1990. – № 38. – С. 90.

80. Способ получения калийных удобрений: а.с. 1625827 ССР. МКИ5 С 01 Д 3/26, С 05С 1/02 / Е.И. Грушова, В.Н. Авилов, В.В. Смирнов, Г.В. Жевжик, Е.И. Щербина, В.Ф. Тюрников, С.Н. Глинчак, Ю.С. Казеев, М.Г. Шемякина, Е.В. Мошкова, В.Т. Борода; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова, Белорус. филиал ВНИИ галургии, Горьковское ПО «Горькнефтеоргсинтез». – № 4393415/26; заявл. 15.03.88; опубл. 8.10.90 // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 5. – С. 75.

81. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия: а.с. 1649519 СССР, МКИ5 G 05 Д 1/02 / Е.И. Грушова, В.В. Смирнов, А.Е. Поляков, С.А. Гугович, Е.И. Щербина; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 4731112; заявл. 22.05.89; опубл. 15.01.91 // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 3. – С. 41.

82. Способ флотации хлористого калия из калийсодержащих руд: а.с. 1748370 СССР, МКИ5 В 03 Д 1/01 / Е.И. Грушова, В.В. Смирнов, А.Е. Поляков, А.Д. Любущенко, Е.И. Щербина; заявители Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова и Белорус. филиал всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. – № 4841110; заявл. 16.04.1990; опубл. 15.03.92 // Не подлежит публикации.

83. Способ получения непляющего калийного удобрения: пат. 2019535 РФ, МКИ5 С 05 Д 1/02 / Е.И. Грушова, В.Н. Авилов, М.Г. Шемякина, Г.В. Жевжик, Е.В. Мошкова, М.М. Варава, Л.И. Томчин, Е.И. Щербина; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 4909243; заявл. 7.02.91; опубл. 15.09.94 // Открытия. Изобрет. – 1994. – № 17. – С. 41.

84. Способ уменьшения слеживаемости калийного удобрения: пат. 2019534 РФ, МКИ5 С 05Д 1/02 / Е.И. Грушова, М.Г. Шемякина, В.Н. Авилов, Е.В. Мошкова и Н.М. Нараевская; заявитель Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – № 4909103; заявл. 11.02.91; опубл. 15.09.94 // Открытия. Изобрет. – 1994. – № 17. – С. 41.

85. Способ экстракции ароматических углеводородов: пат. 5496 Респ. Беларусь. МПК7 С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, А.В. Кучук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а20000361; заявл. 17.04.00; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 3. – С. 142.

86. Способ экстракции ароматических углеводородов: пат. 2202529 РФ. МПК7 С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, А.В. Кучук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а2001112431; Заявл. 4.05.01; опубл. 20.04.03 // Бюл. – 2003. – № 1. – С. 436.

87. Способ очистки минеральных масел: пат. 6188 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 G 21/16 / Е.И. Грушова, А.В. Кучук, А.И. Юсевич, М.В. Курожко; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а2000828; заявл. 7.09.2000; опубл. 30.06.2004 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2004. – № 2. – С. 182.

88. Способ экстракции ароматических углеводородов: пат. 7229 Респ. Беларусь, МПК7 С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, М.В. Курожко; заявитель Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20010605; заявл. 11.01.01; опубл. 30.03.03 // Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. - № 3. – С. 155.

89. Способ очистки минеральных масел: пат. 6821 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 G 21/16 / Е.И. Грушова, О.Н. Бондарук, А.И. Юсевич, А.В. Кучук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20010604; заявл. 11.07.2001; опубл. 15.10.2004 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 1. – С. 182.

90. Способ очистки минеральных масел: пат. 6930 Респ. Беларусь, МПК7 С10 G 21/16 / Е.И. Грушова, О.Н. Бондарук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20010450; заявл. 21.05.2001; опубл. 30.03.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 1. – С. 145.

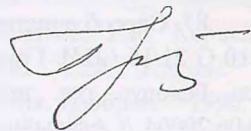
91. Способ очистки минеральных масел: пат. 7235 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 G 21/16, С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, М.В. Курожко; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20020178; заявл. 1.03.2002; опубл. 30.09.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. - № 3. – С. 164.

92. Способ очистки минеральных масел: пат. 7326 Респ. Беларусь, МПК7 С10 G 21/16, С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, Е.С. Талерко, А.И. Юсевич А.В. Кучук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20020607; заявл. 11.07.2002; опубл. 30.09.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 3. – С. 165.

93. Способ очистки минеральных масел: пат. 7236 Респ. Беларусь, МПК7 С10 G 21/16, С 07 С 7/10 / Е.И. Грушова, Е.С. Талерко; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20020324; заявл. 17.04.2002; опубл. 30.09.2005 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 3. – С. 165.

94. Способ очистки минеральных масел: МПК7 C10 G 21/13, C 07 C 7/10 / Е.И. Грушова, В.В. Ремез; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20060796; заявл. 27.07.2006. Решение о выдаче патента на изобретение от 25.02.2009.

95. Способ экстракции ароматических углеводов: пат. 10809 Респ. Беларусь, МПК7 C 07 C 7/10 / Е.И. Грушова, Ю.С. Фролова; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т – № а20060795; заявл. 27.07.2006. Оpubл. 30.06.2008 // Афіцыйны бюл. // Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 2. – С. 137.



РЕЗЮМЕ

Грушова Евгения Ивановна

Экстракционное разделение углеводов
в присутствии соэкстрагентов и применение побочных продуктов
в производстве калийных удобрений

Ключевые слова: промышленный экстрагент, соэкстрагент, структура, технологические свойства, жидкостная экстракция, нефтяные фракции, топлива, масла, нефтепродукты парафинового основания, флотация, сильвинитовая руда, калийные удобрения.

Цель работы – концептуальное развитие физико-химических основ технологии экстракционного разделения углеводородных смесей в присутствии соэкстрагентов и применение побочных продуктов производства масел в технологии калийных удобрений.

Методы исследования и аппаратура: газожидкостная и газоадсорбционная хроматография, ИК-спектроскопия, вискозиметрия, волюмометрия, фазовые равновесия в псевдотройных жидких системах, стандартные методики оценки качества нефтепродуктов, калийных удобрений, корреляционный анализ, жидкостная экстракция модельных и промышленных смесей углеводов, флотация сильвинитовой руды.

Полученные результаты и их новизна. Установлены закономерности изменения структуры, экстракционных свойств промышленных экстрагентов в присутствии малых добавок полярных органических растворителей. Предложены термодинамические критерии оценки степени структурирования и растворяющей способности экстрагентов. Разработаны ресурсосберегающие способы экстракции аренов из катализаторов риформинга и селективной очистки масляного сырья.

На основе энергетической оценки адсорбции углеводов различных классов на поверхности минералов, входящих в состав сильвинитовой руды, предложено нефтяные аполярные реагенты парафинового основания без дополнительной переработки использовать в качестве сореагентов в технологии калийных удобрений на стадиях сильвинитовой флотации и получения готовых калийных удобрений.

Степень использования. Способы флотации калийных руд, получения калийных удобрений внедрены на РУП «ПО «Беларуськалий». Экономический эффект составил 2920,4 млн. руб. в ценах на май 2007 г.

Область применения – нефтеперерабатывающие предприятия, выпускающие топлива, масла, ароматические углеводороды; производство калийных удобрений.

РЭЗЬЮМЭ

Грушова Яўгенія Іванаўна

Экстракцыйнае раздзяленне вуглеводарадаў у прысутнасці сажэстрагентаў і ўжыванне пабочных прадуктаў у вытворчасці калійных угнаенняў

Ключавыя словы: прамысловы экстрагент, сажэстрагент, структура, тэхналагічныя ўласцівасці, вадкасная экстракцыя, нафтавыя фракцыі, палівы, масла, нафтапрадукты парафінавай асновы, флатацыя, сільвінітавая руда, калійныя угнаенні.

Мэта работы – канцэптуальнае развіццё фізіка-хімічных асноў тэхналогіі экстракцыйнага раздзялення вуглеводародных сумесяў у прысутнасці сажэстрагентаў і ўжыванне пабочных прадуктаў вытворчасці масел у тэхналогіі калійных угнаенняў.

Метады даследавання і апаратура: газавадкасная і газаадсарбцыйная храматаграфія, інфрачырвоная спектраскапія, вісказіметрыя, валюмаметрыя, фазавыя раўнавагі ў псеўдатрайных вадкіх сістэмах, стандартныя метадыкі ацэнкі якасці нафтапрадуктаў, калійных угнаенняў, карэляцыйны аналіз, вадкасная экстракцыя мадэльных і прамысловых сумесяў вуглеводарадаў, флатацыя сільвінітавай руды.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Былі вызначаныя заканамернасці змянення структуры, экстракцыйных уласцівасцяў прамысловых экстрагентаў у прысутнасці малых дадаткаў палярных арганічных растваральнікаў. Былі прапанаваныя тэрмадынамічныя крытэрыі ацэнкі ступені структуравання і растваральнай здольнасці экстрагентаў. Былі распрацаваныя рэсурсазберагальныя спосабы экстракцыі арэнаў з каталізагаў рыформінга і селектыўнай ачысткі масленай сыравіны.

На падставе энергетычнай ацэнкі адсорбцыі вуглеводарадаў розных класаў на паверхні мінералаў, якія ўваходзяць у склад сільвінітавай руды, прапанавана нафтавыя апалярныя рэагенты парафінавай асновы без дадатковай перапрацоўкі выкарыстоўваць у якасці сажэгентаў у тэхналогіі калійных угнаенняў на стадыях сільвінавай флатацыі і атрымання гатовых калійных угнаенняў.

Ступень выкарыстання. Спосабы флатацыі калійных руд, атрымання калійных угнаенняў былі ўкаранёныя на РУП «ПА «Беларуськалій». Эканамічны эффект склаў 2920,4 млн. руб. у цэнах на май 2007 г.

Вобласць ужывання – нафтаперапрацоўчыя прадпрыемствы, якія выпускаюць палівы, масла, араматычныя вуглеводароды; вытворчасць калійных угнаенняў.

ABSTRACT

Grushova Yauheniya

Hydrocarbons Extraction Separation in Presence of Coextragents and The By-products Use in Potassium Fertilizer Production

Key words: industrial extragent, coextragent, structure, technological properties, fluid extraction, petroleum fractions, fuels, mineral oils, paraffin-base petroleum products, flotation, sylvinite ore, potassium fertilizer.

Purpose of the work – conceptual development of physicochemical fundamentals of hydrocarbon mixtures extraction separation technology in presence of coextragents and use of the oil production by-products in potassium fertilizer technology.

Testing methods and equipment: gas-liquid and gas-solid chromatography, infrared spectroscopy, viscosimetry, volumetric analysis, phase equilibriums in pseudoternary liquid systems, petroleum products and potassium fertilizer properties estimation standard techniques, correlation analysis, liquid-liquid extraction of model and industrial hydrocarbon mixtures, sylvinite ore flotation.

Obtained results and their newness. The laws of the industrial extragents structure and extraction properties changes in presence of polar organic solvents small additives have been ascertained. Thermodynamic criterions for estimation of the extragents structuring degree and solubilizing ability have been proposed. Both resources-economy methods of arene extraction from the reforming catalysates and the lube stock selective purification have been developed.

Various hydrocarbons adsorption energy on the sylvinite ore minerals' surface has been measured that allowed to propose the paraffin-base petroleum apolar reagents to be used without additional processing as coreagents in potassium fertilizer technology at the stages of sylvite flotation and final treatment of the end product.

Degree of use. The methods of potassium ores flotation and potassium fertilizer production have been applied at "PO "Belaruskalij" Enterprise. The profit was 2920.4 million rubles by May 2007.

Field of application – petroleum refineries, which produce fuels, lubricating oils, aromatic hydrocarbons; potassium fertilizer production.

1216 ар.

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Научное издание

Грушова Евгения Ивановна

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ СОЭКСТРАГЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ
КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

по специальности 05.17.07 – химия и технология топлив и специальных
продуктов

Ответственный за выпуск Е.И. Грушова

Подписано в печать 10.06.2009. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,8. Уч.-изд. л. 2,9.
Тираж 60 экз. Заказ **286** .

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.