

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ SPAN® В КАЧЕСТВЕ РАЗЖИЖАЮЩИХ И СНИЖАЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ ПРИСАДОК К СЫРОЙ НЕФТИ

© 2020 г. Xuefan Gu¹, Long Gao¹, Yongfei Li¹, Shijun Chen^{1, *},
Jie Zhang¹, Weichao Du¹, Chengtun Qu^{1, 2, *}, Gang Chen^{1, 3, *}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065 China

²Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an, 710065 China

³State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing, 102206 China

*E-mail: gangchen@xsyu.edu.cn

Поступила в редакцию 06.08.2018 г.

Принята к публикации 06.09.2019 г.

В статье дана оценка двух неионных поверхностно-активных веществ — Span 60 и Span 80 в качестве чистых разжижающих и снижающих температуру застывания присадок к сырой нефти. Результаты исследований показали, что обе эти добавки в состоянии улучшить качество образцов сырой нефти, особенно это относится к присадке Span 80. При определенных условиях максимум снижения вязкости сырой нефти с добавками Span 80 доходил до 70.0%, а максимум снижения температуры ее застывания составил 9.0°C. Термограммы, полученные при дифференциально-сканирующем анализе, и микрофотографии выявили сокристаллизацию Span 80 и насыщенного углеводородного компонента сырой нефти, которая приводит к неплотной агломерации кристаллов парафинов сырой нефти и снижает пиковую температуру и температуру застывания нефти. С учетом полученных результатов обсужден механизм действия ряда поверхностно-активных веществ в качестве присадок к сырой нефти, разжижающих и снижающих температуру ее застывания. Показано, что благодаря наличию *цис*-двойных связей в Span 80 и росту переходов кристаллических форм в кристаллах парафинов, влияние Span 80 в качестве улучшающей качества сырой нефти присадки превосходит показатели действия Span 60.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, Span, сырая нефть, реологическая добавка, вязкость, температура застывания

DOI: 10.31857/S0028242120010153

Нефтяные месторождения в Китае находятся на разных стадиях освоения, при этом содержание тяжелой нефти в составе сырых нефтяных продуктов в последнее время все более увеличивается, что свидетельствует об ухудшении качества добываемой сырой нефти [1–3]. В основном эта проблема возникает при низких температурах из-за трехмерной сетчатой структуры, образуемой за счет формирования и объединения игольчатых или чешуйчатых кристаллов парафинов в составе нефти, либо из-за увеличения электронного взаимодействия ароматических фрагментов и водородных связей между полярными группами парафинов. Поэтому для улучшения качества сырой нефти необходимо, в том числе, использовать и высокоэффективные добавки.

В качестве таких добавок для снижения вязкости сырой тяжелой неочищенной нефти исследовались возможности использования таких соединений, как полимеры, которые могли бы облегчить как добычу нефти, так и ее транспортировку по нефтепроводам [4–6]. Однако такой подход не получил широкого распространения из-за трудностей, связанных с наличием в полимерах длинных молекулярных цепей, их большим молекулярным весом, относительной селективности и высокой термостабильности.

Для преодоления этих ограничений была синтезирована и изучена в качестве присадок к сырой нефти серия спиросоединений с короткой молекулярной цепью и низким молекулярным весом, о чем мы сообщали в наших предыдущих работах [7, 8]. Полученные нами результаты по-

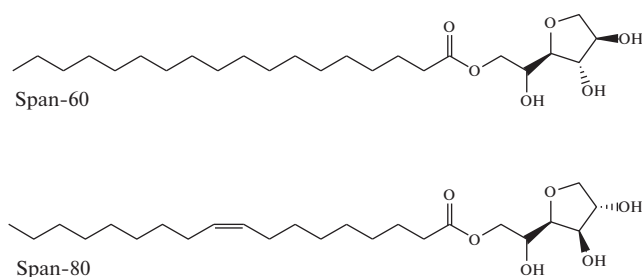


Рис. 1. Структура двух неионных поверхностно-активных веществ, исследованных в данной работе.

казали, что вязкость сырой нефти с добавками этих присадок уменьшается на 30–70%, тогда как температуры застывания снижаются весьма незначительно. Тем не менее, мы пришли к выводу, что в определенных случаях такие спиросоединения все же следует синтезировать и применять на практике.

При выборе кандидатов на роль чистых присадок к сырой нефти следует учитывать как эффективность их действия, так и удобство применения. Принимая это во внимание, в работе [9] мы изучали серию коммерческих катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве присадок к сырой нефти. Исследования показали, что эти вещества способны уменьшать вязкость сырой нефти в определенном температурном диапазоне и снижать температуру ее застывания. С другой стороны, влияние неионных ПАВ в качестве экологически чистых химических присадок к сырой нефти на нефтяных месторождениях превосходит показатели действия катионных ПАВ. В частности, недавно изучалось влияние такого поверхностно-активного вещества, как Span 80, на содержание воды в нефтяных эмульсиях [10]. Было сделано предположение, что Span 80 не только играет стабилизирующую роль, подобно действию катионных ПАВ, но также вносит вклад в снижение поверхностного натяжения и образование более высокой дисперсности. Кроме того, удалось подтвердить, что поверхностно-активные вещества класса Span могут потенциально снижать агломерацию гидратных частиц в нефтяных эмульсиях [11].

В отличие от обработки эмульсий, в настоящей статье мы рассматриваем эффективность действия двух представителей неионных поверхностно-активных веществ Span 60 и Span 80 в каче-

стве чистых присадок, способных разжижать и снижать температуру застывания сырой нефти (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Вещества Span 60 и Span 80 закупались у компании Letai Chemical Companies. Как и в наших предыдущих исследованиях, образцы сырой нефти JH32P1 были получены от компании Jinghe Oilfield China [9]. Физические свойства использованной нефти представлены в табл. 1.

Оценочные тесты. Вязкость обработанной тяжелой нефти определялась с помощью вискозиметра BROOKFIELD DV-II+programmable Viscometer при заданных температурах в соответствии со стандартом Industrial Standard of China Petroleum, SY/T0520-2008. Вначале сырая нефть в герметичных условиях нагревалась до 70°C при постоянной температуре и выдерживалась около 1 ч, затем отбирались 30 г образца, которые помещали в контейнер при заданной температуре. Спустя 20 мин после этого в исследуемые при заданной температуре образцы добавлялись Span 60 и Span 80 в различных концентрациях, а после 1.5 ч с помощью ротационного вискозиметра измерялась вязкость сырой нефти. При этом осуществлялись и контрольные эксперименты: каждый проверочный опыт повторялся три раза для оценки воспроизводимости результатов и достижения максимального разброса в распределении продуктов на уровне $\pm 2.0\%$, так что все представленные в данной статье цифровые значения являются усредненными. Таким же способом изучалась способность поверхностно-активных веществ Span 60 и Span 80 снижать температуру застывания сырой нефти JH32P1 в соответствии со стандартом Industrial Standard of China Petroleum, SY/T0541-2009.

Дифференциально-сканирующая калориметрия. Сырая нефть JH32P1 и обработанная сырая нефть JH32P1 подвергались дифференциально-сканирующему калориметрическому анализу на аппарате Mettler-Toledo DSC822e. Использованные химикаты, компании-поставщики и степень чистоты химикатов представлены в следующем ряду: *n*-C₇ (Scharlau, 99%), *n*-C₈ (Panreac, 99%), *n*-C₁₂ (Alfa-Aesar, >99%), *n*-C₁₆ (Alfa-Aesar, >99%), *n*-C₁₈ (Fluka, P 99.8%) и Indium (Mettler Toledo). Тесты на воспроизводимость результатов показали, что использованный при исследовании калориметр способен выдавать значения величин со следую-

Таблица 1. Физические свойства сырой нефти JH32P1

Температура застывания, °C	Вязкость $\rho^{30^\circ\text{C}}$, г см ⁻³	Насыщенные связи Н–С, %	Ароматические связи Н–С, %	Смолы, %	Асфальтены, %
15.0	0.884	57.43	13.67	28.12	0.78

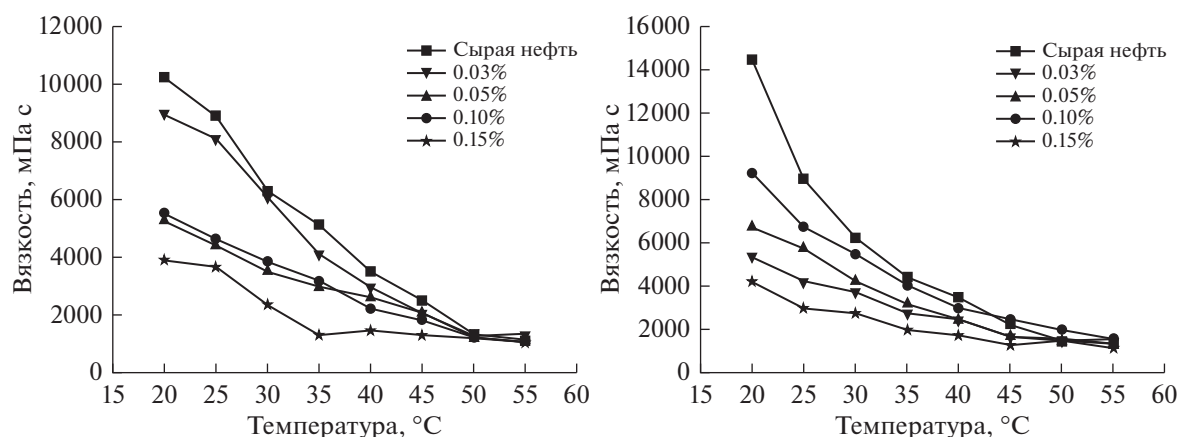


Рис. 2. Влияние добавок Span 60 (слева) и Span 80 (справа) на вязкость сырой нефти.

шей погрешностью: для энтальпии расплава – 1.5%, для температуры расплава – от 0.1 до 0.2 К, для теплоемкости – 1.5% (уровень достоверности величин – 95%). Температурный профиль характеризовался по двум ступеням: (1) *предварительная ступень*: образец нагревался со скоростью 11°C/мин от комнатной температуры до 80°C до полного растворения твердой фазы; (2) *охлаждающая ступень*: образец охлаждался от 80 до –30°C со скоростью 8°C/мин.

Оптическая микроскопия. Компоненты насыщенных углеводородов сырой нефти изучались по стандартной методике с использованием оптических приборов. Морфология кристаллов парафина определялась с помощью поляризующего микроскопа BX41-P OLYMPUS. Отобранные образцы предварительно нагревались до 50°C и затем охлаждались до 15°C в течение 5 мин. Небольшая порция кристаллов парафина помещалась на стеклянное предметное стекло, находящееся внутри медной платформы с центральным окошком. Во время измерений морфологии образцов температура контролировалась и поддерживалась на уровне 15°C при помощи термостата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Снижение вязкости. Была рассчитана эффективность применения присадок Span 60 и Span 80 для обработки сырой нефти (JH32P1) с целью снижения ее вязкости. Как показано на рис. 2 (слева), Span 60 оказывает явное влияние на показатели вязкости сырой нефти в диапазоне от 20 до 40°C, при этом снижение вязкости зависит как от добавленных концентраций Span 60, так и от температуры опыта. Очевидно, что добавка на уровне 0.15% оказалась оптимальной при разных температурах исследования, при этом вязкость образцов может понизиться приблизительно на 74.2% при добавках в количестве 0.15% и темпера-

туре 35°C. Выше 50°C зависимость скорости снижения вязкости образца нефти от концентраций Span 60 в основном одинакова. Вязкость сырой нефти при различных температурах снижается приблизительно таким образом: 45.9–48.6% (20°C), 47.8–50.4% (25°C) и 38.7–44.1% (30°C).

В то же время влияние другой присадки (Span 80) на вязкость сырой нефти в основном зависит от величины внесенной добавки в ряду температур от 20 до 40°C. Из рис. 2 (справа) видно, что вязкость нефти существенно снижается при увеличении концентраций Span 80 в диапазоне от 20 до 40°C, при этом максимальное снижение составляет 70.0% (добавка 0.15% Span 80) при 20°C. При температурах выше 50°C вязкость нефти в зависимости от концентраций добавок Span 80 снижается практически так же, как в случае применения Span 60.

Температура застывания. Также исследовано влияние двух указанных выше неионных ПАВ на температуры застывания образцов сырой нефти. Полученные результаты представлены в табл. 2 и относятся к добавкам к сырой нефти Span 60 и Span 80 на уровне 0.03, 0.05, 0.10 и 0.15%. Сравнение влияния Span 60 и Span 80 на снижение температуры застывания указывает на то, что при определенных количествах внесенных добавок Span 80 обладает значительными преимуществами. Так, Span 80 может понизить точки застывания на 9°C при концентрациях добавок на уровне 0.15%, что является наивысшим снижением из всех наблюдаемых случаев. Полученные результаты можно объяснить тонкими различиями в структурах поверхностно-активных веществ Span 60 и Span 80. Известно, что структурно-зависимый показатель HLB для Span 60 и Span 80 составляет 4.7 и 4.3, соответственно, а это означает, что липофильность Span 80 выше, а это способствует более эффективному взаимодействию между образцами сырой нефти и добавками Span 80. В связи с

Таблица 2. Влияние поверхностно-активных веществ Span 60 и Span 80 на температуры застывания сырой нефти JH32P1

Поверхностно-активное вещество	Концентрация, %	ΔT , °C
Span 60	0.03	6.5
Span 60	0.05	5.5
Span 60	0.10	7.0
Span 60	0.15	8.5
Span 80	0.03	7.0
Span 80	0.05	7.0
Span 80	0.10	8.0
Span 80	0.15	9.0

этим в нашей следующей работе мы изучали вещество Span 80 более подробно.

Дифференциально-сканирующий калориметрический (ДСК) анализ. Кроме этого, был проведен ДСК-анализ сырой нефти с добавками и без добавок Span 80. Полученные результаты согласовывались с рассуждениями, представленными выше. На рис. 3 показано, что пиковая температура парафинов и температура застывания парафинов для сырой нефти с добавками Span 80 снижаются с 17.00 и 21.93°C до 16.12 и 20.20°C соответственно. Возможной причиной этого может быть то, что взаимодействие и/или сокристаллизация Span 80 с молекулами парафинов ингибирует их кристаллизацию, отсрочивает агрегацию образовавшихся кристаллов и предотвращает непрерывный рост кристаллов парафина, в результате чего температура замерзания образца нефти снижается.

Изучение морфологии кристаллов воска. Для того, чтобы изучить морфологию кристаллов парафинов, из образцов сырой нефти на хромато-

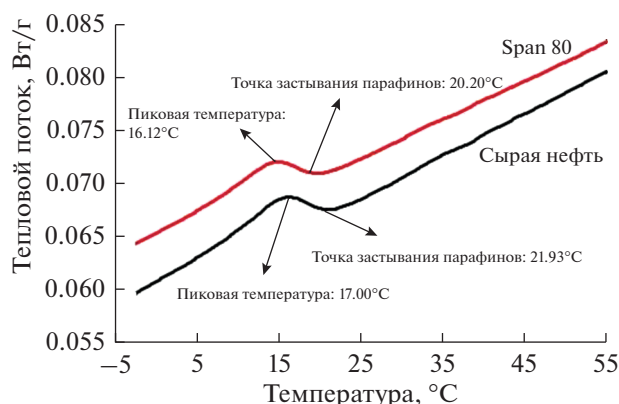


Рис. 3. Результаты дифференциально-сканирующего калориметрического анализа сырой нефти с добавками и без добавок Span 80.

графической колонке выделяли входящие в ее состав насыщенные углеводороды. Результаты необработанных/обработанных с помощью Span 60 и Span 80 насыщенных углеводородных компонентов нефти при пониженных температурах приводятся на рис. 4. В целом видно, что с повышением концентраций Span 60/80 микроструктура образцов поочередно становится неупорядоченной, особенно в случае применения Span 80. Кроме того видно, что кристаллы парафина более рассредоточены в случае образцов, обработанных Span 80, по сравнению с образцами, обработанными Span 60 в тех же концентрациях. Следует отметить, что доминирующие кристаллы парафина в обработанном с помощью Span 60 образце имели форму иголок и были неравномерно распределены, особенно при невысоких концентрациях Span 60 в образце. В то же время кристаллы парафинов в обработанном Span 80 образце постепенно переходили в форму микролита (микроскопический кристаллик, поляризующий свет), особенно при высоких концентрациях Span 80 в обработанном образце. По сравнению с холостым опытом морфология кристаллов парафинов у насыщенных углеводородов при обработке Span 80 на уровне 0.10% изменялась существенно. Можно видеть, что кристаллы парафина в последнем случае относительно диспергированы, размеры их снижаются, а микроморфология изменяется от игольчатой формы до формы микролита. Как показано в табл. 2, основным компонентом этого образца сырой нефти является замещенный углеводород. При снижении температуры длинные цепи в молекулах замещенных углеводородов могут сокристаллизовываться с алкановыми группами в Span 80. Эфирные и гидроксильные группы играют важную роль в деле окружения и рассредоточения кристаллов парафина, ослабляя связи между кристаллами [12–14]. Как следствие, размеры парафина снижаются, кристаллы становятся тоньше и более разбросанными, что может привести к улучшению показателя текучести обработанной сырой нефти.

Механизм. Последние теоретические и экспериментальные исследования показали, что механизм снижения вязкости и температур застывания нефти сложный [15, 16]. Как известно, основными факторами, влияющими на осаждение парафинов, являются: состав сырой нефти, условия ее добычи и извлечения, загрязнение сырой нефти, поверхностные свойства осажденных ПАВ [17, 18]. При этом основной внутренний фактор – это компоненты в составе сырой нефти, тогда как остальные составляющие, такие как температура, содержание воды в эмульсии и шероховатость поверхности являются внешними факторами.

Как отмечалось в нашей вышеупомянутой работе, поверхностно-активные присадки Span 60 и

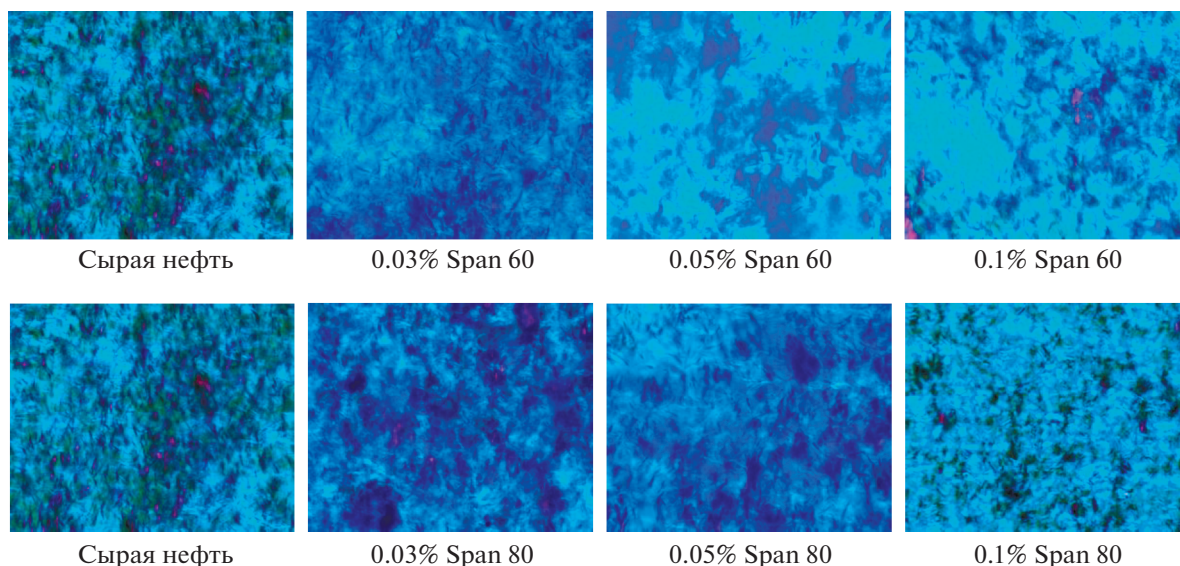


Рис. 4. Кристаллы парафинов в насыщенных углеводородах, обработанных добавками Span 60/80.

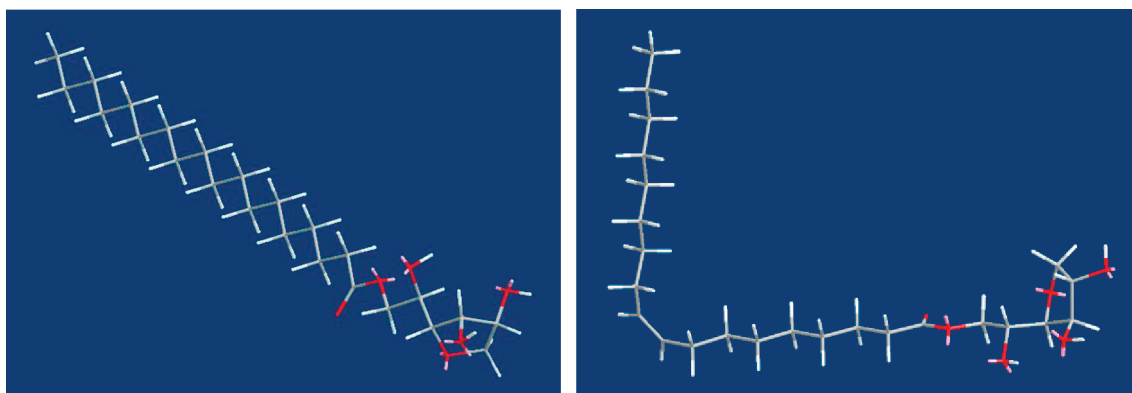


Рис. 5. Устойчивые структуры Span 60 (слева) и Span 80 (справа).

Span 80 играют важную роль в процессе осаждения парафинов. Когда ПАВ добавляется к сырой нефти, парафины сокристаллизуются с алкановыми группами и происходит модифицирование кристалла, как это отмечено в предыдущем разделе “Изучение морфологии кристаллов воска” настоящей работы, в результате чего оба показателя (и вязкость и температура застывания сырой нефти) снижаются. Очевидно, это связано с разностью строения структур двух рассматриваемых веществ, равновесные структуры которых были рассчитаны с использованием программного пакета Chem3D и представлены на рис. 5. Видно, что *cis*-двойные связи Span 80 отличаются от связей в Span 60, что приводит к тому, что алкильная группа Span 80 растянута в двух направлениях, тогда как алкановая группа в Span 60 растянута в одном направлении. Это приводит к неплотному аккумулярованию кристаллов, что подтверждает

их микроскопической морфологией (рис. 4). Таким образом, исследование показало, что характеристики Span 80 в качестве снижающего вязкость сырой нефти агента превосходят показатели действия Span 60.

Помимо этого, избыточное количество гидроксильных групп в Span 80 способно изменять поверхностные свойства кристаллов парафинов благодаря образованию водородных связей с многочисленными полярными группами различных смол в составе сырой нефти. В присутствии воды полярные группы могут приводить к образованию гидратных пленок за счет абсорбции, что служит эффективным барьером, предохраняющим от дополнительного осаждения парафинов [19]. Кроме того, сообщалось, что парафины кристаллизуются за счет доминирующей ромбической структуры, которая присуща некоторым видам парафинов, входящих в состав нефти. Когда к

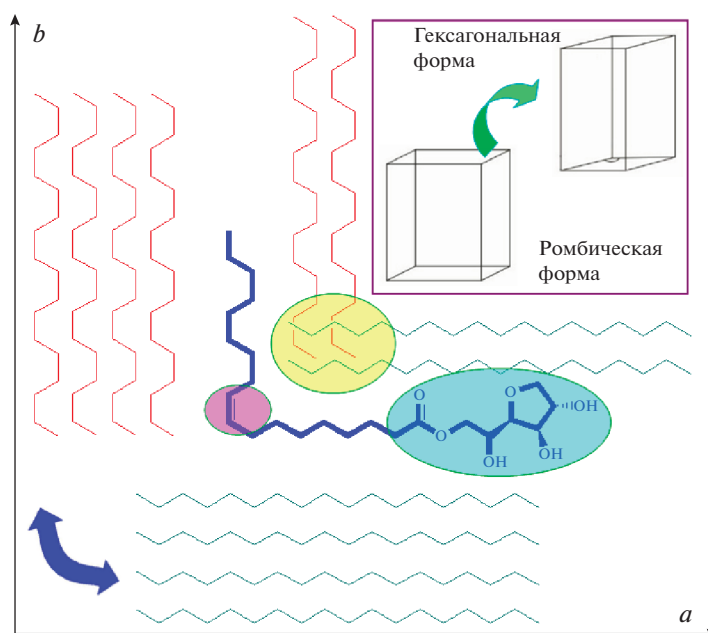


Рис. 6. Добавки Span 80 вызывают кристаллизацию парафинов в насыщенных углеводородах.

образцу сырой нефти добавляется вещество, снижающее температуру ее застывания, то ускоряется процесс изменения конфигурации структуры решетки парафина с переходом ее в гексагональную плоскость [20].

С помощью полученных в настоящей работе ДСК термограмм (рис. 3) можно видеть, что после обработки парафиновых смесей добавками Span 80 кривые ДСК при низкой температуре смещаются. Это означает, что, по-видимому, добавки Span 80 поставляют дополнительную энергию, необходимую для кристаллизации молекул парафинов в гексагональной форме, обладающей более высокой энергией по сравнению с формой ромбической. Принимая во внимание вышеперечисленные факторы можно предположить, что процесс кристаллизации парафинов с добавками Span 80 происходит за счет нуклеации, со-кристаллизации, роста кристаллов парафинов, перехода их в другие кристаллические формы, а также изменения полярности, как это показано на рис. 6.

Таким образом, в настоящей работе исследованы два неионных поверхностно-активных вещества Span 60 и Span 80 в качестве агентов, понижающих вязкость и температуру застывания сырой нефти. Результаты показали, что оба эти вещества способны как снижать вязкость сырой нефти в определенном диапазоне температур, так и уменьшать температуру ее застывания. Обнаружено, что при тестировании при одних и тех же условиях влияние присадки Span 80 на образцы нефти превосходит действие Span 60. Максимальное снижение вязкости сырой нефти при 20°C составило 61.8% для обработки с помощью

Span 60 и 70.0% для Span 80, а максимальное снижение температур застывания для этих ПАВ находилось на уровне 8.5 и 9.0°C соответственно. Кроме того, результаты дифференциально-сканирующего калориметрического анализа показали, что после обработки добавками Span 80 уменьшаются и максимумы как пиковой температуры парафина, так и температуры застывания сырой нефти. В дальнейшем такое влияние Span 80 проверялось изучением морфологии частиц насыщенных углеводородов. Снимки образцов указывают на то, что по сравнению с образцами необработанных насыщенных углеводородов, обработка с помощью Span 80 разрушает или предотвращает образование трехмерной сетчатой структуры парафина за счет снижения ее размеров и перехода микроморфологии от игольчатой формы к форме микролита. Анализ равновесных структур показал, что преимущества Span 80 перед Span 60 в качестве чистой присадки, разжижающей и снижающей температуру сырой нефти и, соответственно, улучшающей ее качество, связаны с различиями в равновесных структурах этих двух веществ. Так, *цис*-двойные связи, присутствующие в Span 80, приводят к исключению возможности роста кристаллообразования парафина и перехода его структуры в гексагональную плоскость, что вызывает неплотное аккумулялирование кристаллов парафина и ведет к их дальнейшему осаждению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была финансово поддержана грантом National Science Foundation of China (21763030) и научной

программой, финансируемой Shaanxi Provincial Education Department (18JC025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Xuefan Gu, Prof. ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3096-368X>

Long Gao, Master, student, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-3886-7569>

Yongfei Li, Master student, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3281-7352>

Shijun Chen, Prof., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-1229-1733>

Jie Zhang, Prof., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-5520-4906>

Weichao Du, Master student, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-4006-0417>

Chengtun Qu, Prof., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-5426-1394>

Gang Chen, Prof., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3711-4250>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martínez-Palou R., Mosqueira M.L., Zapata-Rendón B., Mar-Juárez E., Bernal-Huicochea C., de la Cruz Clavel-López J., Aburto J.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2011. V. 75. P. 274.
- Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // *Fuel.* 2007. V. 86. P. 1216.
- Yu L., Dong M.Z., Ding B.X., Yuan Y.G.* // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 178. P. 335.
- Mao J.C., Liu J.W., Peng Y.K., Zhang Z.Y., Zhao J.Z.* // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. P. 119.
- Gudala M., Banerjee S., Rao T.R.M., Naiya T.K., Mandal A.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. P. 99.
- Nesyn G.V., Sunagatullin R.Z., Shibaev V.P., Malkin A.Ya.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 161. P. 715.
- Chen G., Li Y.F., Zhao W., Qu K., Ning Y., Zhang J.* // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 133. P. 64.
- Chen S.J., Zhao K., Chen G., Bai L., Feng L.J.* // *J. Chem.* 2016. P. 1.
- Gu X.F., Zhang F., Li Y.F., Zhang J., Chen S.J., Qu C.T., Chen G.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 164. P. 87.
- Schmitta M., Limageb S., Denoyela R., Antoni M.* // *Colloid Surface A.* 2017. V. 521. P. 121.
- Aman Z.M., Dieker L.E., Aspenes G., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A.* // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 5441.
- Chen G., Lin J., Hu W.M., Cheng C., Gu X.F., Du W.C., Zhang J., Qu C.* // *Fuel.* 2018. V. 218. P. 213.
- Chen G., Yuan W.H., Zhang F., Gu X.F., Du W.C., Zhang J., Li J., Qu C.* // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 165. P. 1049.
- Chen G., Bai Y., Zhang J., Yuan W.H., Song H., Jeje A.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 1285.
- Chen W.H., Zhang X.D., Zhao Z.C., Yin C.Y.* // *Fluid Ph. Equilibria.* 2009. V. 280. P. 9.
- Azevedo L.F.A., Teixeira A.M.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2003. V. 21. P. 393.
- Yang F., Zhao Y.S., Sjöblom J., Li C.X., Paso K.G.* // *J. Disper. Sci. Technol.* 2015. V. 36. P. 213.
- Huang H.R., Wang W., Peng Z.H., Ding Y.F., Li K., Li Q.P., Gong J.* // *Fuel.* 2018. V. 221. P. 257.
- Aiyejina A., Chakrabarti D.P., Pilgrim A., Sastry M.K.S.* // *Int. J. Multiphase Flow.* 2011. V. 37. P. 671.
- Chen W.H., Zhao Z.C., Yin C.Y.* // *Fuel.* 2010. V. 89. P. 1127.