

# БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Материалы III Международной  
научно-практической конференции  
(31 марта 2019 г.)



*Памяти доктора технических наук, профессора,  
Заслуженного деятеля науки и техники РФ,  
Заслуженного изобретателя РФ,  
академика Международной и Российской инженерных академий,  
**Анатолия Ивановича Булатова**  
посвящается*



# READINGS OF A.I. BULATOV

Materials of III International  
scientific and practical conference  
(on March 31, 2019)



*Dedicated in memories of Doctor of Technical Sciences, professor,  
Honored worker of science and technology of the Russian Federation,  
Honored inventor of the Russian Federation,  
Academician of the International and Russian  
engineering academies,  
**Anatoly Ivanovich Bulatov***



**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ----- EDITOR-IN-CHIEF**

**САВЕНОК Ольга Владимовна**

доктор технических наук, профессор кафедры Нефтегазового дела имени профессора Г.Т. Вартумяна ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Лауреат премии администрации Краснодарского края в области образования за 2015 год.

SAVENOK Olga Vadimovna  
Doctor of Technical Sciences, Professor of department of Oil and gas engineering department named after professor G.T. Vartumyan FGBOU VO «Kuban state technological university», Winner of an award of administration of Krasnodar Region in the field of education for 2015.

**ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА: ----- DEPUTY CHIEF EDITOR:**

**ПАРИНОВА Татьяна Анатольевна**

старший преподаватель кафедры русского языка ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет».

PARINOVA Tatyana Anatolyevna  
Senior Lecturer of department of Russian Language FGBOU VO «Kuban state technological university».

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ: ----- EDITORIAL COUNCIL:**

**АГЗАМОВ Фарит Акрамович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», член Российской Академии Естественных Наук (РАЕН), член Академии горных наук, член диссертационного совета Д 212.289.04 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», член диссертационного совета Д 222.018.01 на базе Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти имени В.Д. Шашина (ПАО «Татнефть»), Заслуженный деятель науки Российской Федерации, Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан.

**AGZAMOV Farit Akramovich**  
Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of «Drilling of Oil and Gas Wells» department FGBOU VO «Ufa state oil technical university», Member of the Russian Academy of Natural Sciences (Russian Academy of Natural Sciences), Member of Academy of mountain sciences, Member of dissertation council D 212.289.04 on the basis of FGBOU VO «The Ufa state oil technical university», Member of dissertation council D 222.018.01 on the basis of the Tatar research and design institute of oil of V.D. Shashin (PJSC «Tatneft»), Honored worker of science of the Russian Federation, Honored worker of science of the Republic of Bashkortostan.

### **БЕКЕТОВ Сергей Борисович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры геофизических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Почётный работник науки и техники РФ, Почётный работник газовой промышленности, Почётный работник топливно-энергетического комплекса, Почётный работник науки и техники Российской Федерации, Патриарший знак св. великомученицы Варвары.

### **BEKETOV Sergey Borisovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of department of geophysical methods of search and investigation of the mineral deposits FGAOU VO «North Caucasian federal university», Honorary worker of science and technology of the Russian Federation, Honorary worker of the gas industry, Honorary worker of fuel and energy complex, Honorary worker of science and technology of the Russian Federation, Patriarchal sign of the Saint great martyr Varvara.

---

### **ГОЛЬЧИКОВА Надежда Николаевна**

доктор геолого-минералогических наук, доцент, заведующая кафедрой геологии нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», член-корреспондент РАЕН, член УМО по прикладной геологии специальности «Геология нефти и газа», член Русского географического общества.

### **GOLCHIKOVA Nadezhda Nikolaevna**

Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Associate professor, Head of geology of oil and gas department FGBOU VO «Astrakhan state technical university», Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Member of UMO on applied geology of specialty «Geology of Oil and Gas», Member of the Russian Geographical Society.

---

### **МУХАМЕДГАЛИЕВ Бахтиёр Абдукадирович**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Строительные материалы и химия» Ташкентского архитектурно-строительного института, профессор Университета КЕИО (Иокогама, Япония), региональный эксперт ООН по Центрально-Азиатскому региону по вопросам охраны окружающей среды и экологии, региональный эксперт международной научно-технической программы «Global Environment System Lieders» (Japan) по странам Юго-Восточной и Центральной Азии, учёный секретарь экспертной комиссии ВАК Республики Узбекистан по естественным наукам, эксперт Госкомитета Республики Узбекистан по науке и инновационным технологиям, почётный профессор Каракалпакского государственного университета имени Бердак.

### **MUKHAMEDGALIYEV Bakhtiyor Abdukadirovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of «Construction Materials and Chemistry» department of Tashkent architectural and construction institute, Professor of the KEIO University (Yokohama, Japan), Regional Expert of the UN in the Central Asian region in environmental protection and ecology, Regional Expert of the international scientific and technical program «Global Environment System Lieders» (Japan) in the countries of Southeast and Central Asia, Scientific Secretary of commission of experts of VAK of the Republic of Uzbekistan in natural sciences, Expert of the State Committee of the Republic Uzbekistan in science and innovative technologies, Honorary professor of the Karakalpak state university named after Berdak.

### **МУХАМЕТШИН Рустам Закиевич**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор кафедры геологии нефти и газа имени академика А.А. Трофимука ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», член-корреспондент Российской Академии Естественных Наук (РАЕН) (2015), член Общества экспертов России по недропользованию (ОЭРН), эксперт Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых (ГКЗ РФ).

### **MUKHAMETSHIN Rustam Zakiyevich**

Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Professor of department of geology of oil and gas of a name of the academician A.A. Trophimuk FGAOU VO «The Kazan (Volga) federal university», Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences (RANS) (2015), Member of Society of Experts of Russia on subsurface use (OERN), Expert of the State Commission on Mineral Reserves (GKZ of the Russian Federation).

---

### **СИМОНЯНЦ Сергей Липаритович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, действительный член (академик) Российской академии естественных наук (РАЕН), действительный член академии технологических наук РФ, член диссертационного совета Д 212.200.15 на базе Российского государственного университета (национальный исследовательский университет) нефти и газа имени И.М. Губкина, член Экспертного совета по проблемам нефти и газа ВАК при Минобрнауки России, Лауреат премии имени академика И.М. Губкина (1989), Почётный нефтяник (1998), Почётный работник топливно-энергетического комплекса (2000), Почётная серебряная медаль В.И. Вернадского, РАЕН (2010), награждён медалью «В память 850-летия Москвы» (1997), член редакционных советов научно-технических журналов «Вестник Ассоциации буровых подрядчиков» и «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море».

### **SIMONYANTS Sergey Liparitovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of drilling of oil and gas wells of RGU of oil and gas named after I.M. Gubkin, Full Member (Academician) of the Russian Academy of Natural Sciences (RANS), Full Member of Academy of Technological Sciences of the Russian Federation, Member of dissertation council D 212.200.15 on the basis of the Russian state university (the national research university) of oil and gas of I.M. Gubkin, Member of Advisory Council on problems of oil and gas of VAK at the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Winner of an Award of a named after academician I.M. Gubkina (1989), Honourable Oil Industry Worker (1998), Honorary Worker of fuel and energy complex (2000), Honourable Silver Medal of V.I. Vernadsky, Russian Academy of Natural Sciences (2010), Awarded with a medal «In Commemoration of the 850<sup>th</sup> Anniversary of Moscow» (1997), Member of editorial councils of the scientific and technical magazines «Bulletin of Association of drilling contractors» and «Construction of oil and gas wells by land and by sea».

---

### **СОЛОВЬЁВА Валентина Николаевна**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Заслуженный работник нефтяной и газовой промышленности РФ.

### **SOLOVYYOVA Valentina Nikolaevna**

Candidate of Technical Sciences, Senior Research Associate, Honoured Worker of the oil and gas industry of the Russian Federation.

### **ТРЕТЬЯК Александр Яковлевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовые техника и технологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», академик РАЕН, председатель диссертационного совета Д 212.304.07 при ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова», Почётный разведчик недр, Почётный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, награждён орденом Российской академии естественных наук «За пользу Отечеству» имени В.Н. Татищева, награждён медалью «За заслуги перед университетом», Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, присвоено почётное звание «Заслуженный профессор ЮРГТУ (НПИ)».

#### **TRETIAK Alexander Yakovlevich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department «Oil and gas equipment and technologies» FGBOU VO «The southern Russian state polytechnical university (NPI) of M.I. Platov», Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Chairman of dissertation council D 212.304.07 at FGBOU VO «YURGPU (NPI) of M.I. Platov», Honourable prospector of subsoil, Honorary Worker of higher education of the Russian Federation, Awarded the order the Russian academy of natural sciences «For advantage to the Fatherland» named after V.N. Tatishchev, Honoured worker of the higher school of the Russian Federation, Awarded with the medal «For Merits before the University», Honorary title «Honored professor of YURGTU (NPI)».

---

### **ХИЖНЯК Григорий Петрович**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовые технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

#### **HIZHNYAK Grigory Petrovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department «Oil and gas technologies» FGBOU VO «Perm National Research Polytechnical University».

---

### **ЯРЕМИЙЧУК Роман Семёнович**

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Ивано-Франковского национального технического университета нефти и газа, Заслуженный деятель науки УССР, Лауреат Государственной премии в области науки Украины, награждён орденом «За заслуги» 3-ей степени, действительный член Научного общества имени Шевченко, академик Украинской нефтегазовой академии, Иностранный член Российской академии естественных наук имени В. Вернадского, награждён серебряной медалью имени Вернадского.

#### **YAREMIYCHUK Roman Semyonovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Department of drilling of oil and gas wells of the Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, Honored Worker of Science of USSR, Winner of the State Award in the field of science of Ukraine, Awarded the order «For Merits» of the 3-rd degree, Full Member of Scientific Organization of Shevchenko, Academician of the Ukrainian oil and gas Academy, Foreign Member of the Russian Academy of Natural Sciences of V. Vernadsky, Awarded with a silver medal named after Vernadsky.

---

### **Доктор Джошуа Лелези Конне**

доктор химии материалов, Бристоль, Великобритания, старший лектор, отдел химии, отделение естественных наук, государственный университет рек, Порт-Харкорт, Нигерия.

#### **Dr. Joshua Lelesi Konne**

PhD Materials Chemistry, Bristol, UK, Senior Lecturer, Chemistry Department, Faculty of Science, Rivers State University, Port Harcourt, Nigeria.

# **БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ**

**Материалы III Международной  
научно-практической конференции  
(31 марта 2019 г.)**

Зарегистрировано в Национальном агентстве ISSN  
Российской Федерации 27.07.2017

**ISSN 2587-8913**

---

**В 5 ТОМАХ**

**ТОМ 4:**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ  
В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

---

**Сборник статей**

Краснодар  
2019

УДК 622.1+622.691.4+629.692.4  
ББК 33.1+39.76+39.77  
Б90

**Б90 Булатовские чтения** : материалы III Международной научно-практической конференции (31 марта 2019 г.) : в 5 т. : сборник статей / под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. О.В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом – Юг.

Т. 4: Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности. – 2019. – 166 с.

Сборник содержит материалы III Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения», проведенной в г. Краснодаре 31 марта 2019 г., посвященной памяти выдающегося инженера-нефтяника, доктора технических наук, профессора, академика Анатолия Ивановича Булатова.

Участники конференции дали всестороннюю характеристику развития нефтегазовой отрасли, проанализировали применяемые на сегодняшний день методы, технику и технологии и сделали предложения по их модернизации; выработали рекомендации по дальнейшему развитию прикладных направлений научных исследований; внесли предложения по совершенствованию кадрового обеспечения и международному сотрудничеству.

В сборнике изложены результаты исследовательских и опытно-конструкторских работ по широкому кругу вопросов, а также рассмотрены актуальные вопросы и проблемы освоения углеводородного потенциала Российской Федерации и зарубежных стран. Решение поставленных задач отражено в создании новых технологий разработки нефтегазовых месторождений, добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья. Широко представлены вопросы истории и современного состояния нефтегазового комплекса, подготовки кадров, разработки и внедрения энергетического и технологического оборудования, экономических и правовых исследований.

Научное издание предназначено для докторов и кандидатов наук различных специальностей, преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, магистрантов, практикующих специалистов, студентов учебных заведений, а также всех, проявляющих интерес к рассматриваемой проблематике с целью использования в научной работе и учебной деятельности.

Издание выполнено в виде 5 томов, соответствующих тематическим направлениям работы конференции.

Материалы публикуются в авторской редакции. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов статей. При использовании и заимствовании материалов ссылка на издание обязательна.

ББК 33.1+39.76+39.77  
УДК 622.1+622.691.4+629.692.4

© Коллектив авторов, 2019  
© ООО «Издательский Дом – Юг», 2019

# **READINGS OF A.I. BULATOV**

**Materials of III International  
scientific and practical conference  
(on March 31, 2019)**

It is registered in the National agency ISSN of  
the Russian Federation 07.27.2017

**ISSN 2587-8913**

---

**IN 5 VOL.**

**VOLUME 4:**

**CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY  
IN THE OIL AND GAS INDUSTRY**

---

**Conference bulletin**

Krasnodar  
2019

UDC 622.1+622.691.4+629.692.4  
BBC 33.1+39.76+39.77  
E90

**E90 Readings of A.I. Bulatov** : Materials of III International scientific and practical conference (On March 31, 2019) : in 5v. : Conference bulletin / Under the general editor, Doctor of Technical Sciences, Professor O.V. Savenok. – Krasnodar : Publishing House – South.

V. 4: Chemical technology and ecology in the oil and gas industry. – 2019. – 166 p.

The Conference bulletin contains materials of the III International scientific and practical conference «Readings of A.I. Bulatov» held in Krasnodar on March 31, 2019 devoted to memory of the outstanding oil engineer, Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician Anatoly Ivanovich Bulatov.

Participants of the Conference gave a comprehensive characteristic of the development of oil and gas fields, analysed the methods applied today, the equipment and technology and made offers on their modernization; developed recommendations about further development of applied scientific research; made offers on improvement of staffing and the international cooperation.

In the Conference bulletin results of research and developmental works on a wide range of questions are stated and also topical issues and problems of development of hydrocarbon capacity of the Russian Federation and foreign countries are considered. The solution based on the objectives is reflected in creation of new technologies of development of oil and gas fields, production, transportation and processing of hydrocarbon raw materials. Questions of history and the current state of an oil and gas complex, training, development and deployment of power and processing equipment, economic and legal researches are widely presented.

The scientific publication is intended for doctors and candidates of science of various specialties, teachers of higher education institutions, doctoral candidates, graduate students, undergraduates, practicing experts, students of educational institutions and also everyone, showing interest in the considered perspective for the purpose of use in scientific work and educational activity.

The edition is executed in 5 volumes corresponding to the thematic areas of the Conference.

Materials are published in author's original form as they were presented. Authors bear the reliability and responsibility of the data stated in the articles.

Editorial opinion can not coincide with opinion of authors of articles. It is obligatory that all materials cited are referenced.

BBC 33.1+39.76+39.77  
UDC 622.1+622.691.4+629.692.4

© Group of authors, 2019  
© LLC «Publishing House – South», 2019



## ОГЛАВЛЕНИЕ

\*\*\*\*\*

## TABLE OF CONTENTS

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ  
В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

\*\*\*\*\*

**CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY  
IN THE OIL AND GAS INDUSTRY**

<b>Абдукадиров Ф.Б., Жуманова С.Г., Рахимбобоева М.Ш.</b> Промышленная, пожаро и взрывобезопасность объектов нефтегазового комплекса .....	19
<b>Abdukadirov F.B., Jumanova S.G., Rakhimboboeva M.Sh.</b> Industrial, fire and explosion safety of oil and gas complex objects	
<b>Адельфинская Е.А., Беляев А.М.</b> Оценка эффективности рекультивации почв, загрязненных нефтепродуктами, с помощью сорбента на основе модифицированного торфа .....	22
<b>Adelfinskaya E.A., Beliaev A.M.</b> Estimation of the efficiency of the recovery of soils, oiled with oil products, with the help of sorbent on the basis of modified peat	
<b>Алимбетов А.А., Алламурастов М.О., Есимбетов А.Т.</b> Новые биореагенты для закрепления песков приаралья .....	27
<b>Alimbetov A.A., Allamuratov M.O., Esimbetov A.T.</b> New bioreagents for fixing the sands of the Aral sea region	
<b>Алламурастов К.К., Аметов Я.И.</b> Очистка коммунально-бытовых сточных вод и промышленных стоков .....	30
<b>Allamuratov K.K., Ametov Ya.I.</b> Cleaning of utility waste water and industrial drains	
<b>Арифжанова М.</b> Некоторые аспекты применения очистных сооружений нефтеперерабатывающих заводов .....	32
<b>Arifjanova M.</b> Peculiarities of application of treatment structures of oil refining plants	
<b>Аташов А.Ш., Рустамов У.И., Мухамедгалиев Б.А.</b> Некоторые требования к выбору породы древесины для строительных конструкций .....	35
<b>Atashov A.Sh., Rustamov U.I., Mukhamedgaliev B.A.</b> Some requirements for the choice of wood breed for construction structures	
<b>Аюпова М.</b> Разработка модифицированных растворов для повышения нефтеотдачи скважин .....	38
<b>Ayupova M.</b> Development of modified solutions to improve wells oil	
<b>Бабакулова Н.Б., Юсупов У.Т.</b> Некоторые проблемы повышения огнестойкости и жаростойкости бетонов .....	41
<b>Babakulova N.B., Uysupov U.T.</b> Some problems of increasing the fire resistance and heat resistance of concrete	
<b>Васильев П.С., Дрюков В.А., Рева Л.С.</b> Энергоэффективная технология получения устойчивых водо-мазутных эмульсий .....	44
<b>Vasilyev P.S., Dryukov V.A., Reva L.S.</b> Energy-efficient technology for producing stable water-oil emulsion	
<b>Гаибназаров С.Б.</b> Исследование тиксотропности буровых растворов, стабилизированных новыми полимерными реагентами .....	50
<b>Gaibnazarov S.B.</b> Study of tiksotropnosty of drilling solutions stabilized by new polymeric reagents	



<b>Гаибназаров С.Б.</b> Изучение физико-химических свойств полимеров применяемых в буровых растворах .....	53
<b>Gaibnazarov S.B.</b> Physic-chemical characteristic some polymers applicable in bore solution	
<b>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Прятко Е.Ю., Ковригина Т.В., Мельников Е.А.</b> Технология очистки дренажных вод нефтехимического производства .....	56
<b>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Pryatko Y.Yu., Kovrigina T.V., Melnikov Y.A.</b> Technology of purification of drainage water of petrochemical production	
<b>Исмаилов О.Ю., Худайбердиев А.А.</b> Определение теплофизических свойств пиролизного дистиллята .....	62
<b>Ismailov O.A., Khudaiberdiyev A.A.</b> Determination of thermophysical properties of pyrolysis distillate	
<b>Коновалов Д.Н., Ковалев С.В.</b> Применение электробаромембранного аппарата трубчатого типа .....	65
<b>Konovarov D.N., Kovalev S.V.</b> Use of an electric tube type baromembrane apparatus	
<b>Кочетова Ж.Ю., Кравченко А.А., Верхов С.В.</b> Влияние нефтезагрязнения на почву и способы ее рекультивации .....	67
<b>Kochetova Z.Ju., Kravchenko A.A., Verhov S.V.</b> Influence of oil pollution on soils and methods of their remediation	
<b>Кочетова Ж.Ю., Внукова С.В., Базарский О.В.</b> Топливные линзы и способ их оконтуривания .....	71
<b>Kochetova Z.Ju., Vnukova S.V., Bazarsky O.V.</b> Fuel lenses and method of their contouring	
<b>Кошелева Ю.Г., Гафарова Э.Б.</b> Выбор параметров для исследования цеолитов глубокой осушки природного газа .....	74
<b>Kosheleva Ju.G., Gafarova E.B.</b> Selection of parameters for testing zeolites for natural gas thorough dehydration	
<b>Кошелева Ю.Г.</b> Критерии выбора цеолитов для подготовки биогаза .....	76
<b>Kosheleva Ju.G.</b> Zeolites selection criteria for biogas preparation	
<b>Кривач А.Ю., Гафарова Э.Б.</b> Варианты подготовки биогаза к использованию .....	78
<b>Krivach A.Yu., Gafarova E.B.</b> Options for preparing biogas for use	
<b>Максимов В.П., Ризванова Р.И., Сафина А.Р., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А.</b> Влияние концентрации образца Р-30 на вязкость водного раствора диоксида углерода .....	80
<b>Maksimov V.P., Rizvanova R.I., Safina A.R., Prosochkina T.R., Prochukhan Yu.A.</b> The influence of sample R-30 concentration on the carbon dioxide-in-water solution viscosity	
<b>Максимов В.П., Ризванова Р.И., Сафина А.Р., Просочкина Т.Р., Прочухан Ю.А.</b> Межфазное натяжение водных растворов диоксида углерода с добавкой реагентов ПАВ на границе раздела фаз «нефть-вода» .....	83
<b>Maksimov V.P., Rizvanova R.I., Safina A.R., Prosochkina T.R., Prochukhan Yu.A.</b> The interfacial tension of the carbon dioxide-in-water solutions with addition of surfactant reagents at the oil-water interface	
<b>Маннанов Т.И., Лесной Д.В., Чуракова С.К.</b> Исследование влияния эффективности сепарации в узле ввода сырья ректификационных колонн на энергетические затраты .....	85
<b>Mannanov T.I., Lesnoy D.V., Churakova S.K.</b> A study of the influence of the separation efficiency in the input node of the raw materials of the tower energy costs	
<b>Меликов Э.А.</b> Управление вакуумным блоком в первичной переработке нефти .....	89
<b>Melikov E.A.</b> Control of the vacuum block in the primary oil refining	



<b>Раджибоев Д.П.</b> Определение фракционного состава пиролизного дистиллята .....	93
<b>Radjibaev D.P.</b> The determination of the fractional composition of the pyrolysis distillate	
<b>Рахимбабаева М.Ш., Махманов Д.М.</b> Новый формат присадок, с улучшенными свойствами .....	95
<b>Rakhimbabayeva M.Sh., Makhmanov D.M.</b> New format additive, with perfected characteristic	
<b>Рашидова С.Т., Ведерникова Т.Г., Борисов И.М.</b> Гидрогели: перспективы использования для получения гидрофобизированных грунтов .....	98
<b>Rashidova S.T., Vedernikova T.G., Borisov I.M.</b> Hydrogels: prospects for use for the production of hydrophobized soils	
<b>Ризванова Р.И., Сафина А.Р., Максимов В.П., Просочкина Т.Р., Никитина А.П., Прочухан Ю.А.</b> Нефтеотмывающая способность образцов Р-30 и PetroPAMP-104 и их сравнение .....	101
<b>Rizvanova R.I., Safina A.R., Maksimov V.P., Prosochkina T.R., Nikitina A.P., Prochukhan Yu.A.</b> Oil-washing capacity of samples R-30 and PetroPAMP-104 and their comparison	
<b>Ризванова Р.И., Сафина А.Р., Максимов В.П., Прочухан Ю.А., Просочкина Т.Р., Вильданов Ф.Ш., Прочухан Ю.А.</b> Влияние времени растворения Р-30 в минерализованной воде на технологические показатели .....	104
<b>Rizvanova R.I., Safina A.R., Maksimov V.P., Prochukhan K.Yu., Prosochkina T.R., Vildanov F.Sh., Prochukhan Yu.A.</b> The influence of time of dissolution of R-30 in saline water on technological properties	
<b>Рустамов У.И., Аташов А.Ш., Мухамедгалиев Б.А.</b> Разработка огнестойких полимеров из отходов и исследование их свойств .....	107
<b>Rustamov U.I., Atashov A.Sh., Mukhamedgaliev B.A.</b> Methodological aspects of improving the qualitythe educational process andculture education	
<b>Сабуров Х.М., Мурадов Б.З., Мухамедгалиев Б.А.</b> Загрязнение окружающей природной среды отходами производства .....	110
<b>Saburov H.M., Muradov B.Z. Mukhamedgaliev B.A.</b> Environmental pollution industrial waste	
<b>Сафарова А.А., Магеррамова Т.М.</b> Разработка метода Лагранжа для оптимизации технологического процесса производства пропиленгликоля .....	112
<b>Safarova A.A., Magerramova T.M.</b> Development of Lagrangian method for optimization of technological process of production of propylene glycol	
<b>Тенников А.А., Бикмуллина Р.Р., Емельянычева Е.А., Абдуллин А.И.</b> Анионные водо-битумные эмульсии .....	117
<b>Tennikov A.A., Bikmullina R.R., Emelyanycheva E.A., Abdullin A.I.</b> Anionic Bitumen Emulsions	
<b>Усманова Г.</b> Некоторые аспекты разработки полимеров биологического действия и их значение .....	120
<b>Usmanova G.</b> Some aspects of the development of polymers of biological action and their value	
<b>Хабибуллаев А.Ж., Ризаев А.Н.</b> Расчет термодинамики сгорания углеводородовоздушных смесей .....	124
<b>Habibullaev A.Ja., Rizaev A.N.</b> Calculation of thermodynamics of combustion hydrocarbonmixtures	
<b>Хабибуллаев А.Ж., Жуманова С.Г.</b> Математическое моделирование процессов испарения и конденсации паров углеводородов .....	128
<b>Habibullaev A.Ja., Zhumanova S.G.</b> The mathematical modeling of a prosses evaporation and condensation of a vapors oil productions	
<b>Хабибуллаев А.Ж., Нурузова З.А.</b> Загрязнение воздуха в Центральной Азии .....	131
<b>Habibullaev A.Ja., Nuruzova Z.A.</b> Air pollution in the Central Asian	
<b>Хибиев Х.С., Бабаева Л.Г., Курбанова Ж.М.</b> Сравнительное исследование нефтепродуктов в целях их криминалистической идентификации ...	133
<b>Khibiev K.S., Babayeva L.G., Kurbanova Zh.M.</b> Comparative study of petroleum products for their forensic identification	



<b>Худайбердиев А.А.</b> Оптимизация процесса нагревания углеводородного сырья в трубчатом теплообменном аппарате .....	144
<b>Khudaiberdiyev A.A.</b> Optimization of process of heating hydrocarbons in a tubular heat exchanger	
<b>Худайбердиев А.А.</b> Исследование динамики процесса нагревания углеводородного сырья в трубчатом аппарате .....	147
<b>Khudaiberdiyev A.A.</b> Study of the dynamics of the process of heating hydrocarbons in a tubular apparatus	
<b>Черкасова Е.И., Ситдыкова К.Н., Салахов И.И.</b> Пути повышения абсорбирующей способности реагента аминовой очистки газа .....	150
<b>Cherkasova E.I., Sitdikova K.N., Salakhov I.I.</b> The ways of enhancement of absorbing capacity of amine gas treating agent	
<b>Чуракова С.К., Лесной Д.В., Маннанов Т.И.</b> Область эффективной работы клапанной тарелки с круглым полноподъемным клапаном .....	153
<b>Churakova S.K., Lesnoy D.V., Mannanov T.I.</b> Areas of effective operation of the valve plate with a round full-lift valve	
<b>Шарифуллин А.В., Васюков С.И., Ямалтдинова К.А.</b> Синтез и исследование защитных свойств ингибиторов коррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты .....	156
<b>Sharifullin A.V., Vasyukov S.I., Yamaltdinova K.A.</b> Synthesis and study of the protective properties of corrosion inhibitors based on tall oil and oleinic acid	
<b>Юсубов Ф.В.</b> Адсорбционное разделение газовых смесей $CH_4 / CO_2$ в неподвижном слое адсорбента .....	159
<b>Yusubov F.V.</b> Adsorption separation of gas mixtures $CH_4 / CO_2$ in a fixed bed of the adsorbent	
<b>Юсупов А.М.</b> Оптимизация расхода ингибитора гидратообразования .....	163
<b>Yusupov A.M.</b> Optimization of hydrate inhibitor consumption	

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ  
В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

\*\*\*\*\*

**CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY  
IN THE OIL AND GAS INDUSTRY**





УДК 564.48.01

## ПРОМЫШЛЕННАЯ, ПОЖАРО И ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

### INDUSTRIAL, FIRE AND EXPLOSION SAFETY OF OIL AND GAS COMPLEX OBJECTS

**Абдукадиров Фирдавс Бахтиёрович**

бакалавр,  
Ташкентский государственный  
технический университет  
id.yug2016@gmail.com

**Жуманова Сайёра Гайбуллаевна**

старший преподаватель,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет

**Рахимбобоева Мархамат Шакировна**

преподаватель,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет

**Аннотация.** Приведён анализ причин возникновения пожаров на таких стратегических объектах топливно-энергетического комплекса (ТЭК) как нефтебазы, склады горючего, резервуарные парки нефти, нефтепродуктов. Рассмотрены возможности образования взрывоопасных концентраций в этих аппаратах в различные периоды их эксплуатации. Установлено, что опасность образования взрывоопасных концентраций внутри аппаратов с горючей жидкостью, находящихся на отстое, может иметь место в случае наличия в них паровоздушного пространства и если температура жидкостей или концентрация паров в них находится между нижним и верхним температурными или концентрационными пределами распространения пламени.

**Ключевые слова:** резервуарные парки, источники зажигания, взрыв, пожарная безопасность, технические решения, объекты защиты.

**Abdukadirov Firdavs Bahtiyorovich**

Bachelor,  
Tashkent State Technical University  
id.yug2016@gmail.com

**Jumanova Sayora Gaybullaevna**

Senior Lecturer,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute

**Rakhimboboeva Markhamat Shakirovna**

Lecturer,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute

**Annotation.** An analysis of the causes of fires on strategic objects of fuel and energy complex, such as tank farms, fuel warehouses, tank parks of oil and oil products. The considered possibilities of the formation explosive concentration in this device at different periods of their usages. It is installed that danger of the formation explosive concentration inwardly device with combustible liquid residing on lagged behind, can exist in the event of presence in them vapour space and if the temperature of the liquids or concentration of the vapours in they are found between lower and upper warm-up or concentration limit of the spreading the flame.

**Keywords:** tank farms, sources of ignition, explosion, fire safety, technical solutions, object protection.

**Н**ефтеперерабатывающие заводы, нефтебазы, склады и базы горючего, автозаправочные комплексы, выполняя важные функции по переработке, приему, хранению и выдаче нефтепродуктов, являются объектами повышенной взрывопожарной и пожарной опасности. Для возникновения и развития пожара на рассматриваемых объектах необходимо наличие горючего вещества; окислителя (кислород, в том числе кислород воздуха; химические соединения, содержащие кислород в составе молекул, селитры, перхлораты, азотная кислота, окислы азота, фтор, бром, хлор и т.п.); источника зажигания и путей распространения пожара [1].

Знание известных факторов возникновения и распространения пожара позволяет не допускать его (пожара) возникновения или даже ликвидировать (потушить) пожар, если из зоны горения исключить хотя бы одно из перечисленных условий возникновения и развития пожара.

Наибольшую опасность для людей, находящихся в помещениях при пожаре, представляет потеря видимости вследствие задымления [2]. Следует иметь в виду, что при пожаре дым скапливается в верхней части помещений, поэтому при сильном задымлении необходимо нагнуться или лечь на пол, накрыв рот и нос мокрым полотенцем или платком, так как около пола есть свежий воздух, а ядовитые продукты горения с теплым воздухом поднимаются вверх. Двигаться надо нагнувшись, иногда на четвереньках или ползком к выходу вдоль стены, чтобы не потерять направление движения. Наиболее надежными средствами защиты органов дыхания от токсичных продуктов горения, особен-



но от угарного газа, являются полностью изолированные и автономные противогазы, которые стоят на вооружении пожарной охраны и спасательных подразделений. Люди, находящиеся в зоне горения и около нее, больше всего страдают, как правило, от открытого огня и искр, повышенной температуры окружающей среды, токсичных продуктов горения, дыма, пониженной концентрации кислорода, падающих частей строительных конструкций, агрегатов и установок. Случаи непосредственного воздействия открытого огня на людей редки. Чаще поражение происходит от лучистых потоков, испускаемых пламенем. Большую опасность для людей представляет вдыхание нагретого воздуха, приводящее к ожогу верхних дыхательных путей, удушью и смерти. Так, при температуре выше 100 °С человек теряет сознание и гибнет через несколько минут [3].

Опасны также ожоги кожи. В условиях пожара концентрация кислорода в воздухе уменьшается. Между тем понижение её даже на 3 % вызывает ухудшение двигательных функций организма. Опасной считается концентрация менее 14 %, при ней нарушается мозговая деятельность и координация движений. Взрыв – быстрое химическое превращение среды, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов. Взрывоопасная смесь – смесь воздуха или окислителя с горючими газами, парами легковоспламеняющихся жидкостей, горючими пылями или волокнами, которая при определенной концентрации и возникновении источника инициирования взрыва способна взрываться. Взрывы на объектах нефтегазового комплекса происходят в аппаратах, емкостях, помещениях или на наружных технологических установках. При этом, как правило, наблюдаются взрывы газо-, паро- и пылевоздушных смесей. Реже происходят механические взрывы, сопровождающиеся разрушением аппаратов, трубопроводов резервуаров, баллонов, работающих при высоких давлениях. Всё технологическое оборудование на предприятиях может быть отнесено к следующим трем основным типам: – открытые аппараты. Примерами открытых аппаратов служат различные ванны (промывочные, окрасочные, закалочные и др.) с горючими жидкостями, смесители, а также аппараты периодического действия, открываемые для загрузки и выгрузки продукции; – «дышащие» аппараты. Примерами таких аппаратов служат резервуары со стационарной крышей для хранения нефти и нефтепродуктов, мерники, напорные баки, бункеры для хранения зернистых и пылевидных материалов и т.п., аппараты с переменным уровнем находящихся в них продуктов; – герметичные аппараты (реакторы непрерывного действия, ректификационные колонны, абсорберы, насосы, компрессоры, напорные трубопроводы и другое технологическое оборудование). Рассмотрим возможность образования взрывоопасных концентраций (ВОК) в этих аппаратах в различные периоды их эксплуатации. Опасность образования ВОК внутри аппаратов с ЛВЖ и ГЖ, находящихся на отстое, может иметь место в случае наличия в них паровоздушного пространства и если температура жидкостей или концентрация паров в них находится между нижним и верхним температурными или концентрационными пределами распространения пламени. Состояние горючести паровоздушной смеси в газовом пространстве аппаратов при неподвижном хранении ЛВЖ и ГЖ могут достаточно надежно характеризовать температурные условия хранения жидкости, когда концентрации паров в нём достигают состояния насыщения. В этом случае оценку горючести насыщенной паровоздушной смеси можно выполнить по температурным пределам распространения пламени хранящегося жидкого продукта. При хранении, переработке или обработке твердых горючих материалов в аппаратах различного типа образуются горючие пыли (волокна), которые могут находиться во взвешенном состоянии (аэрозоль) или в виде осевшего слоя (аэрогель). При изменении внутренних или внешних условий аэрозоль легко может переходить в аэрогель и наоборот. В связи с этим взрывоопасность технологического оборудования определяется не только количеством пыли, находящейся в данный момент во взвешенном состоянии, но и количеством осевшей пыли, способной перейти во взвешенное состояние. При оценке вероятности образования взрывоопасной смеси в аппарате практическое значение имеет только нижний концентрационный предел распространения пламени горячей пыли, так как в производственных условиях верхний концентрационный предел распространения пламени горячей пыли, как правило, не достигается. Эксплуатация аппаратов различного типа с ЛВЖ, ГЖ, горючими газами и пылями сопровождается выходом наружу жидкостей, паров, газов и горючих пылей, которые могут образовывать зоны ВОК в производственных помещениях, на открытых площадках, как при нормальных условиях работы, так и при их авариях и повреждениях. Размеры образующихся зон взрывоопасных концентраций определяются количеством выходящих пожароопасных веществ, их свойствами. Анализируя аварии и пожары, произошедшие на объектах нефтегазового комплекса, мы пришли к заключению, что большинство чрезвычайных ситуаций происходило по вине человека. Как правило, это были неправильные, невнимательные, а иногда преступно халатные действия персонала. Поневоле закрадывается мысль, что при минимизации присутствия человека и наличии полностью автоматизированного техпроцесса, целого ряда аварий, пожаров и взрывов можно было бы избежать. Проблемы хищения нефти и нефтепродуктов из магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов также вносят свой негативный вклад в случаи возникновения ЧС. Хищения происходят зачастую варварскими методами, без соблюдения элементарных мер безопасности и помимо прочего наносят экологический ущерб. Желание получения наживы зачастую отводит на второй план осторожность, а низкая квалификация



людей, принимающих участие в хищении нефтепродуктов, и недостаточное знание ими технологических процессов, параметров их ведения приводят иногда к катастрофическим последствиям. Немаловажную роль в обеспечении безопасности объектов ТЭК играет фактор изношенности оборудования. Реконструкция и модернизация зачастую в положенные сроки не проводятся, а усталость металла во многих случаях накапливается за много годы. Совокупное воздействие вышеперечисленных факторов риска приводит к снижению уровня безопасности стратегических объектов инфраструктуры ТЭК республики. Множество предприятий, входящих в НХК «Узбекнефтегаз», являются одними из наиболее рискованных, требующих первоочередных мер охраны своих объектов и инфраструктуры. Согласно паспорта предприятия, каждый объект защиты должен иметь систему обеспечения пожарной безопасности, целью создания которой является предотвращение пожара, обеспечение безопасности людей и защита имущества при пожаре. Эта система обеспечения пожарной безопасности объекта защиты должна включать в себя систему предотвращения пожара, систему противопожарной защиты и комплекс организационно-технических мероприятий по обеспечению пожарной безопасности. Система обеспечения пожарной безопасности объекта защиты в обязательном порядке должна содержать комплекс мероприятий, исключающих возможность превышения значений допустимого пожарного риска, установленного техническим регламентом, и направленных на предотвращение опасности причинения вреда третьим лицам в результате пожара. Разработка мероприятий и внедрение технических решений, предупреждающих и исключающих опасные факторы, влияющие на промышленную и пожарную безопасность данных объектов, является обязательной при эксплуатации нефтебаз, складов нефтепродуктов, нефтеперерабатывающих заводов, автозаправочных комплексов. Промышленная и пожарная безопасность указанных объектов должна обеспечиваться техническими решениями, принятыми при проектировании, соблюдением правил пожарной безопасности и норм технологического режима процессов, безопасной эксплуатацией оборудования и квалифицированной подготовкой технического персонала. Решение этих задач обеспечивают автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП), системы охранной сигнализации, в том числе охраны периметра объекта, пожарной сигнализации и автоматического пожаротушения, оповещения, видеонаблюдения за объектами.

#### Литература:

1. Mukhamedgaliev B.A., Khabibullaev S.Sh. Fire retardants oil reservoirs // Austrian journal of technical and natural science. – 2015. – № 3. – P. 34–38.
2. Мухамедгалиев Б.А., Хакимов А.М. Безопасность нефтегазовых объектов // Пожаровзрывобезопасность (Россия). – 2014. – № 4. – С. 42–45.
3. Мухамедгалиев Б.А. Безопасность нефтегазовых объектов. – Т. : Фан, 2016. – 190 с.

#### References:

1. Mukhamedgaliev B.A., Khabibullaev S.Sh. Fire retardants oil reservoirs // Austrian journal of technical and natural science. – 2015. – № 3. – P. 34–38.
2. Mukhamedgaliev B.A., Khakimov A.M. Safety of oil and gas facilities // Pozharovzlobebezopasnost (Russia). – 2014. – № 4. – P. 42–45.
3. Mukhamedgaliev B.A. Safety of oil and gas facilities. – T. : Fan, 2016. – 190 p.



УДК 504.062.4

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ, С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОРФА

### ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF THE RECOVERY OF SOILS, OILED WITH OIL PRODUCTS, WITH THE HELP OF SORBENT ON THE BASIS OF MODIFIED PEAT

**Адельфинская Екатерина Андреевна**

студент бакалавриата,  
Санкт-Петербургский  
государственный университет  
adelfinskayakate19@gmail.com

**Беляев Анатолий Михайлович**

кандидат геолого-минералогических наук,  
доцент кафедры экологической геологии  
Санкт-Петербургский  
государственный университет  
abel-7-777@yandex.ru

**Аннотация.** В данной статье рассмотрен способ рекультивации почв, загрязненных нефтепродуктами, с помощью натурального сорбента – активированного удобрением торфа. После проведения микробиологического этапа рекультивации всхожесть тестовой культуры оказалась ниже, чем в образцах чистой почвы, но значительно выше, чем в образцах загрязненной. Количественный анализ остаточного содержания нефтепродуктов показал, что таковое стало ниже уровня, допускаемого современными нормативами.

**Ключевые слова:** нефтепродукты, рекультивация, активированный торф, фитотоксичность, количественный анализ.

**Adelfinskaya Ekaterina Andreevna**

Undergraduate student,  
Saint Petersburg state university  
adelfinskayakate19@gmail.com

**Beliaev Anatoliy Michailovich**

Candidate of geology-mineralogical sciences,  
Associate professor at the department of  
ecological geology,  
Saint Petersburg state university  
abel-7-777@yandex.ru

**Annotation.** In this article, a method of remediation of soils that are contaminated with petroleum products is considered. As a natural sorbent peat, activated with fertilizer was used. It soaks up oil hydrocarbons and activates indigenous microorganisms. According to the results of laboratory analyzes, soils' cleaning method using activated peat is recognized as effective: the germination recorded in cleaned samples was lower than in clean, but significantly higher than in polluted soils' samples. Quantitative analysis data showed that the level of residual contamination after the microbiological stage of remediation was lower than the MPC for petroleum products.

**Keywords:** oil products, reclamation, activated peat, phytotoxicity, quantitative analysis.

## Введение

Почва является особым компонентом окружающей среды, выполняющим роль незаменимого питательного субстрата. Способность активно аккумулировать загрязняющие вещества в совокупности с ограниченной способностью к самоочищению создает неблагоприятную экологическую обстановку в том числе и в условиях городского ландшафта. Нарушается равновесие и без того хрупкого комплекса естественных образований городской среды, находящихся под постоянным техногенным давлением.

В связи с большой автомобильной нагрузкой на городскую систему, одними из наиболее распространенных поллютантов в городе являются нефтепродукты. Из-за токсического воздействия на почвенные образования, выполнение ими биологических, экологических и эстетических функций становится затруднительным.

В процессах самоочищения почв в естественных условиях большое значение имеют физико-химические параметры самой нефти и естественные биохимические и физические свойства почвы. Соответственно, почва может очищаться за счет своих собственных ресурсов. Однако, такое восстановление требует куда больших временных затрат, чем при проведении работ по рекультивации.

## Цели

Исследование эффективности очистки почв, загрязненных различными нефтепродуктами, модифицированным азотно-фосфорно-калийным удобрением сфагновым моховым торфом; сравнение



токсичности керосина и бензина на основе тестов по фитотоксичности и данных о количественном остаточном содержании нефтепродуктов в образцах почвы.

### **Задачи**

Пробоподготовка почв и торфа, использующегося в качестве натурального сорбента; проведение работ по искусственному загрязнению образцов бензином и керосином; проведение микробиологического этапа рекультивации путем добавления натурального сорбента; оценка динамики уровня фитотоксичности по показателям всхожести тестовой культуры в чистых, загрязненных и очищенных образцах почв, определение ее изменчивости в зависимости от типа нефтепродукта-загрязнителя; анализ остаточного содержания нефтепродуктов в почве гравиметрическим методом.

### ***Загрязнение городских почв нефтепродуктами***

В процессе урбанизации формируется урбозэкосистема – природно-городская система, состоящая из фрагментов природных экосистем, окруженных домами, промышленными зонами, автомагистралями, которая замещает деградированные или уничтоженные естественные образования [2]. Они характеризуются нарушением биологического круговорота, уменьшением биоразнообразия и лишь частичным сохранением способностей к саморегуляции. Более того, в подобных условиях почвенные микроорганизмы не могут быстро адаптироваться к резко изменяющимся условиям окружающей среды, ослаблены и не в состоянии поддерживать почвенный гомеостаз. Соответственно, городская почва перестает быть почвой в классическом Докучаевском понимании – ведущая роль отдается не естественным, а антропогенным процессам.

В связи с большой автомобильной нагрузкой на городскую экосистему, одними из наиболее распространенных поллютантов в городе являются нефтепродукты. Они попадают в городские почвы и грунты не только в результате автомобильных аварий, но и локальных разливов на автозаправочных станциях, при нарушении целостности цистерн, в которых хранится топливо, при авариях на нефтеперерабатывающих заводах. Источником загрязнения почвенного покрова, например, в случае аварийных ситуаций на дорогах. Значительная часть вредных компонентов накапливается и на территориях резервуарных парков автозаправочных станций, полотне дороги.

На данный момент законодательство никак не регулирует предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в почве городской среды. Постановления Правительства Российской Федерации от 21.08.2000 № 613 «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» и от 15.04.2002 № 240 «О порядке организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации» носят лишь рекомендательный характер. Система слежения за выполнением предписанных требований отсутствует.

### ***Рекультивация городских почв***

Главной целью рекультивации, проводимой на территории городов, является сохранение и восстановление земель как природного компонента для обеспечения экологической безопасности городского населения, развития застроенных городских территорий [1]. Учитывая данный факт, восстановление плодородия не является первостепенной задачей, а сельскохозяйственная ценность земель не имеет решающего значения, гораздо важнее восстановить рекреационную, санитарно-гигиеническую и природоохранную функции. В связи с этим необходимо закрепление результатов очистки – проведение фиторемедиации и укрепление формирующейся почвы высадкой зеленых насаждений.

Одними из самых эффективных и экономически менее затратными являются биологические методы рекультивации. В ходе них обычно применяются биопрепараты, обладающие большой сорбционной емкостью. Дополнительное внесение в такие субстраты удобрения способствует активному размножению аутохтонных углеродооксилирующих микроорганизмов. При попадании в загрязненную почву, они способствуют ускорению процессов деструкции нефтепродуктов. Плюсами такого метода являются то, что сорбент прост в использовании, работы по очищению почв проводятся «insitu» и действенны вне зависимости от физико-географических и климатических факторов окружающей среды.

Однако отметим, что на местности не рекомендуется ограничиваться лишь биологическим этапом, особенно при высоких уровнях загрязнения и обширных площадях разлива. Наиболее эффективен комплекс мер, который не игнорирует стадии механического и агротехнического этапов.

### **Фактические материалы и методы исследования**

В данной работе рассмотрен способ, основанный на применении активированного комплексным азотно-фосфорно-калийным удобрением торфа. Целью практической части работы является проверка эффективности использования модифицированного удобрения торфа на микробиологическом этапе рекультивации земель, загрязненных распространенными в урбозэкосистемах поллютантами – бензином и керосином.



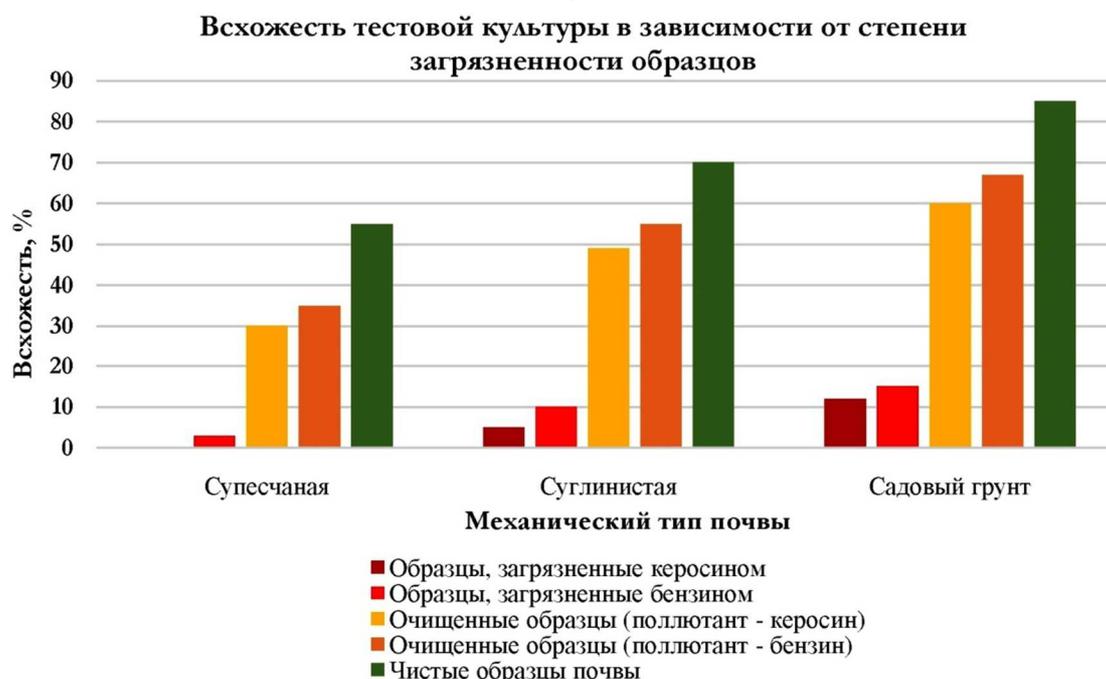
На первом этапе исследования проводилась пробоподготовка почв (суглинистые, супесчаные, садовый грунт) и торфа. В торф добавлялось азотно-фосфорно-калиевое удобрение. Затем субстрат был высушен и измельчен для повышения сорбционных свойств.

Выводы об эффективности метода рекультивации делались на основе проверки уровня фитотоксичности по всхожести тестовой культуры – щавеля. В первую очередь, проверялась всхожесть в чистой почве. Все полученные данные фиксировались через три недели после высадки тестовой культуры.

Отметим, что всхожесть проверялась в образцах неактивированного и активированного торфа. Она составила 30 и 45 процентов соответственно. Также активированный торф добавлялся в чистые образцы почвы. В суглинистых и супесчаных почвах добавление привело к повышению всхожести на несколько процентов. Это объясняется тем, что в таких типах почв наблюдается дефицит органического вещества, что проявляется в снижении плодородия. При добавлении торфа недостаток органики был скомпенсирован.

На этапе искусственного загрязнения в одну навеску добавлялся керосин, в другую бензин. Уровень загрязнения максимален и одинаков для всех типов почв – 20 000 мг/кг. Щавель был высажен вновь в загрязненные образцы. Спустя некоторое время в загрязненные образцы был добавлен активированный торф в соотношении почва/торф 4:1. Так как сорбенту необходимо некоторое время для того, чтобы изолировать нефтяные углеводороды, то образцы были оставлены на 2 недели. Затем в образцы была вновь высажена тестовая культура. Полученные результаты представлены на диаграмме 1.

**Диаграмма 1 – Динамика изменения всхожести тестовой культуры в зависимости от типа почвы и степени загрязненности**



Определение массовой концентрации нефтепродуктов основано на их экстракции из образца воздушно-сухой пробы почвы хлороформом. Проводится отделение от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом<sup>1</sup>. Полученные данные количественного анализа используются в диаграмме в виде усредненного значения анализа 3-х навесок каждого типа почвы (диаграмма 2).

Уровень фитотоксичности по итогам рекультивации снизился во всех типах почвы. Однако, в образцах, изначально загрязненных бензином, всхожесть в очищенной почве была незначительно выше, чем в образцах, загрязненных керосином. Также прослеживалась тенденция повышения показателей всхожести щавеля в ряду супесь → суглинок → садовый грунт. Это объясняется особой зависимостью: чем больше в почве органического и минерального вещества, тем быстрее происходит разложение углеводородных соединений и тем быстрее почва возвращается в устойчивое состояние за счет внутреннего потенциала к естественному восстановлению.

<sup>1</sup> ПНД Ф 16.1.41-04 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.



Диаграмма 2 – Содержание нефтепродуктов в образцах почвы после проведения микробиологического этапа рекультивации

Остаточное загрязнение нефтепродуктами после проведения работ по очистке (мг/кг).

Исходный уровень загрязнения 20 000 мг/кг



Более низкие показатели всхожести в образцах почвы, загрязненных керосином, объясняются некоторыми физическими особенностями поллютантов. Бензин выделяется из нефти при более низких температурах. Это связано с тем, что углеводородная цепочка бензина короче (от  $C_7$  до  $C_{11}$ ) по сравнению с таковой у керосина (от  $C_{12}$  до  $C_{16}$ ). Таким образом, углеводороды, входящие в состав керосина, являются более тяжелыми и их естественная деструкция в почвах замедлена, что демонстрируют и данные количественного анализа.

Исходя из результатов, представленных на диаграмме, прослеживается тенденция меньшего уровня загрязнения образцов почв, в которых поллютантом выступал бензин. Это объясняется тем, что бензин является нефтепродуктом, который более подвержен естественной деструкции и быстрее испаряется с поверхности почвенного покрова.

Согласно литературным данным, за первые 24 часа при среднесуточных температурах 18–24 °С из нефтяного загрязнения на поверхности почвы испаряется до 75 % бензина, 24 % керосина, 2–18 % сырой нефти и около 0,4 % летучих компонентов мазута [3]. Дальнейшая деструкция нефти происходит преимущественно под действием биологических факторов, продолжительность этой стадии определяется качественными и количественными свойствами почвенных микроорганизмов.

Таким образом, при загрязнении бензином до уровня 20000 мг/кг остаточное загрязнение спустя несколько дней приблизится к уровню 5000–7000 мг/кг. Если ориентироваться на ПДК содержания нефти в почвах, то такое значение превышает норму в 5–7 раз. При загрязнении керосином без проведения работ по рекультивации, с помощью естественных процессов разложения достигается уровень 14000–16000 мг/кг. Эти показатели значительно превышают предписанные нормативы и относятся к категории очень высокого уровня загрязнения. Данные особенности подтверждают необходимость проведения комплекса работ по очистке загрязненной территории.

### Заключение

В ходе выполнения данной работы был проведен ряд опытов, направленный на подтверждение эффективности рекультивации земель, загрязненных нефтепродуктами, при помощи активированного торфа. На основе анализа уровня фитотоксичности по показателям всхожести тестовой культуры делается вывод о том, что методика эффективна. Всхожесть, зафиксированная в очищенных почвах ниже, чем в чистых, но значительно выше, чем в загрязненных.

Данный вывод подтверждается и результатами количественного анализа – уровень остаточного загрязнения гораздо меньше ПДК по нефтепродуктам (<1000 мг/кг).

Из эксперимента вытекает, что особенно важно восстановление почв, которые не обладают достаточным потенциалом к самоочищению. К таким относятся в первую очередь почвы урбоэкосистем. Из-за отсутствия достаточного количества органического вещества, угнетенности углеродооксилирующих микроорганизмов процессы деструкции замедлены, почвенные образования более уязвимы. Не все углеводородные соединения способны испаряться из почвы в первые сутки, а оставшиеся соединения не могут быть быстро деструктурированы угнетенной почвенной микрофлорой.



Для того, чтобы повысить эффективность работ по рекультивации в условиях городской среды необходимо принимать во внимание возможность аварийных разливов нефтепродуктов уже на стадии инженерно-строительных изысканий. Перед строительством потенциально опасного объекта (АЗС, НПЗ) важно дать характеристики целому ряду факторов: фоновым значениям содержаний загрязнителей в почвах, которые в урбозокосистемах выше, чем в естественных ландшафтах; физико-географическим особенностям местности; установить размер санитарно-защитных зон; при возникновении аварийной ситуации учитывать уникальное сочетание «тип почвы – тип загрязнителя».

#### **Литература:**

1. Брыжко В.Г. Восстановление нарушенных земель в условиях крупного города // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6-1. – 134–138 с.
2. Герасимова М.И. [и др.]. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация : учебное пособие / под редакцией академика РАН Г.В. Добровольского. – Смоленск : Ойкумена, 2003. – 268 с.
3. Основы нефтегазовой геоэкологии : учебное пособие / Пиковский Ю.И., Исмаилов Н.М., Дорохова М.Ф. – М. : НИЦ ИНФРА-М, 2017. – 400 с.

#### **References:**

1. Bryzhko V.G. Restoration of disturbed land in the conditions of a large city // Basic research. – 2016. – № 6-1. – 134–138 p.
2. Gerasimova M.I. [et al.]. Anthropogenic soils: genesis, geography, reclamation : textbook / under the editorship of G.V. Dobrovolsky, academician of RAS. – Smolensk : Oikumenskaya, 2003. – 268 с.
3. Basics of oil and gas geo-ecology : study guide / Pikovsky, Y.I., Ismailov N.M., Dorokhova M.F. – M. : RESEARCH CENTER INFRA-M, 2017. – 400 p.



УДК 504

## НОВЫЕ БИОРЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЕСКОВ ПРИАРАЛЬЯ

### NEW BIOREAGENTS FOR FIXING THE SANDS OF THE ARAL SEA REGION

**Алимбетов Амир Алиевич**

ассистент,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак

**Алламуратов Махмут Омарович**

ассистент,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак

**Есимбетов Адилбай Тлепович**

доцент,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы создания и практического применения новых полимерных закрепителей песков осушенного дна Аральского моря.

**Ключевые слова:** Аральское море, эрозия, закрепитель, полиол, опустынивание.

**Alimbetov Amir Alievich**

Assistant,  
Karakalpak State University  
named after Berdak

**Allamuratov Makhmut Omarovich**

Assistant,  
Karakalpak State University  
named after Berdak

**Esimbetov Adilbay Tlepovich**

Associate Professor,  
Karakalpak State University  
named after Berdak  
bjd1962@mail.ru

**Annotation.** In article some questions by synthesis and investigation of an applied quality a new polymers for fixing sands bottom of Aral Sea regions.

**Keywords:** Aral Sea, erosion, fixer, poliол, desertification.

С целью проводимых нами в последнее время научно-исследовательских работ является защита подвижных песков Аральского региона от ветровой эрозии путем химического и биологического закрепления с помощью биореагентных добавок, полученных на основе промышленных отходов таких как лигнин, древесные стружки, измельченные стебли хлопчатника и др. [1, 2].

В соответствии с поставленными в работе задачами был использован комплекс современных методов исследований. К ним относятся группы методов, позволяющих исследовать: физико-химические и химические свойства песков, процессы образования структур в водных дисперсиях вяжущего. Наличие различных функциональных групп в цепях молекул вяжущего выявили методами ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии. Исследования проводились как на жидких, так и на твердых пробах. Толщина жидких проб находилась в диапазоне от нескольких миллиметров до 0,02 мм.

Проведенные длительные полевые опыты на сильно засоленных почвах Приаралья убедительно показали, что при оптимальной дозе минеральных удобрений и передовой агротехнике нельзя повысить запасы органического вещества только за счет пожнивных остатков [3]. На этом этапе с учетом результатов, полученных при выполнении этапов работы, разрабатывались схема и технология биоремедиации загрязненной среды. Составлены технологическая карта мероприятий, схемы внесения мелиорантов, структураторов, сорбентов, минеральных удобрений, других добавок. При использовании методов промывки, биостимуляции и биоаугментации ирригационные и мелиоративные мероприятия проводились с целью улучшения механических и физико-химических свойств почвенной среды, создания благоприятного для биодеструкционной активности водно-воздушного, теплового и кислотно-щелочного режимов почв. При подготовке к обработке обводненных территорий, песчанно-болотных почв и использовании метода промывки благоприятный водный режим создали с помощью осушения, дренирования. Содержание и объем этих работ зависел от степени заболоченности, путей поступления избыточной влаги, схемы промывки.

Установлено, что внесение органических материалов, удобрений не только улучшает структуру почв, но и обеспечивает микроорганизмы доступными источниками углерода и энергии, минеральным азотом, что активизирует их деятельность. При использовании удобрений при биоремедиации важно поддерживать оптимальное соотношение углерода и азота в почвах, контролировать химическое, биологическое и санитарно-гигиеническое состояние почв. Применяемые удобрения должны соответствовать нормам по содержанию токсичных веществ, тяжелых металлов, патогенных микроорганизмов. В системе очистки почв и восстановления загрязненных почв рекультивация использовали на



финишных стадиях проводимых мероприятий. Она включала пробный посев культур для оценки фито токсичности почв, интенсификации процессов биодegradации, улучшения агрофизических свойств почвы, применение различных удобрений, бактериальных препаратов, способствующих восстановлению функций почв, подбор и посев многолетних растений, устойчивых к загрязнениям, отличающихся быстрым ростом, надежным вегетативным размножением или семенами в соответствующих климатических и почвенно-гидрологических условиях. С его использованием разработан ряд технологий делигнификации древесины и разложения растительных остатков.

Установлено, что в почве природный лигнофосфонат разлагается лигнолитическими микроорганизмами за несколько лет, частично минерализуясь, частично участвуя в образовании почвенных гуминовых и фульвокислот. В оптимальных условиях некоторые смешанные культуры микроорганизмов расщепляли лигнофосфонат на 40–55 % через 15–20 сут. Биодоступность растительных полимеров и материалов зависит от их физико-химических структурных свойств, поэтому, воздействуя на субстрат механическими, физическими и химическими методами, можно увеличить скорость биоконверсии и биодеструкции. Использовали и предобработку сырья ферментными препаратами, полученными на основе целлюлолитических грибов. Комплексный процесс, сочетающий последовательно химическую или иную обработку субстрата и биотехнологическую стадию, может быть эффективным для модификации и биодеструкции лигноцеллюлозных материалов.

Таким образом, на основе проведенных исследований установили, что для закрепления почвогрунтов и песков Приаралья, а также для повышения плодородия почвы применением биологического процесса расщепления целлюлозосодержащего сырья микробиологическим методом большое значение имеет поиск мутантов или создание генетически модифицированных микроорганизмов, потребляющих исключительно лигнин и лишенных целлюлолитической активности. Для этой цели нами разработаны лигнофосфонаты на основе фосфорилирования лигнина катализаторами Фриделя-Крафтса. Практическое применение разработки может решить многие экологические, социальные и экономические проблемы региона в целом.

Проведенные длительные полевые опыты на сильно засоленных почвах Приаралья убедительно показали, что при оптимальной дозе минеральных удобрений и передовой агротехнике нельзя повысить запасы органического вещества только за счет пожнивных остатков [4]. На этом этапе с учетом результатов, полученных при выполнении этапов работы, разрабатывались схема и технология биоремедиации загрязненной среды. Составлены технологическая карта мероприятий, схемы внесения мелиорантов, структураторов, сорбентов, минеральных удобрений, других добавок. При использовании методов промывки, биостимуляции и биоаугментации ирригационные и мелиоративные мероприятия проводились с целью улучшения механических и физико-химических свойств почвенной среды, создания благоприятного для биодеструкционной активности водно-воздушного, теплового и кислотно-щелочного режимов почв. При подготовке к обработке обводненных территорий, песчанно-болотных почв и использовании метода промывки благоприятный водный режим создали с помощью осушения, дренирования. Содержание и объем этих работ зависел от степени заболоченности, путей поступления избыточной влаги, схемы промывки.

Для рассоления загрязненных почв, предупреждения вторичного засоления и, как следствие, возникновения дополнительной экологической проблемы, использовали дренаж, сброс минерализованной воды и дополнительные периодические промывки почв.

Экспериментально определено, что разработанный биореагент вступает во взаимодействие с частицами грунта, вследствие чего в почве возникает прочная структура, при этом pH суспензии в присутствии биореагента не изменяется, так же, как и в композициях с желатином (табл. 1), которого мы использовали для сравнительного анализа, что, по-видимому, связано с буферным влиянием почвы на изменение концентрации биоактивных добавок в смеси.

**Таблица 1** – Изменение объема осадка, скорости фильтрации, вязкости и pH бентонитовой суспензии в зависимости от содержания биореагента

№	Концентрация биореагента в суспензии, %	pH суспензии	Объем осадка, см <sup>3</sup>	Скорость фильтрации, мл/мин	Удельная вязкость фильтратов
1	0	7,8	2,44	2,52	–
2	0,002	7,40	2,45	2,90	0,005
3	0,02	7,45	2,90	3,20	0,02
4	0,1	7,50	3,00	5,50	0,08
5	0,2	7,55	3,20	12,50	0,08

Относительная величина объема осадка бентонитовой суспензии под влиянием биореагента изменяется одинаково. Для суспензии с желатином объем осадка, с увеличением концентрации природного биореагента проходит через максимум. Увеличение объема осадка с ростом содержания биореагента изменяется не симбатно со скоростью фильтрации. Установлено, что внесение органи-



ческих материалов, удобрений не только улучшает структуру почв, но и обеспечивает микроорганизмы доступными источниками углерода и энергии, минеральным азотом, что активизирует их деятельность. При использовании удобрений при биоремедиации важно поддерживать оптимальное соотношение углерода и азота в почвах, контролировать химическое, биологическое и санитарно-гигиеническое состояние почв. Применяемые удобрения должны соответствовать нормам по содержанию токсичных веществ, тяжелых металлов, патогенных микроорганизмов.

Установлено, что в почве природный лигнин разлагается лигнолитическими микроорганизмами за несколько лет, частично минерализуясь, частично участвуя в образовании почвенных гуминовых и фульвокислот. В оптимальных условиях некоторые смешанные культуры микроорганизмов расщепляли лигнин на 40–55 % через 15–20 сут.

Биодоступность растительных полимеров и материалов зависит от их физико-химических структурных свойств, поэтому, воздействуя на субстрат механическими, физическими и химическими методами, можно увеличить скорость биооконверсии и биодеструкции. Использовали и предобработку сырья ферментными препаратами, полученными на основе целлюлолитических грибов. Комплексный процесс, сочетающий последовательно химическую или иную обработку субстрата и биотехнологическую стадию, может быть эффективным для модификации и биодеструкции лигноцеллюлозных материалов.

Таким образом, на основе проведенных исследований установили, что для закрепления почвогрунтов и песков Приаралья, а также для повышения плодородия почвы применением биологического процесса расщепления целлюлозосодержащего сырья микробиологическим методом большое значение имеет поиск мутантов или создание генетически модифицированных микроорганизмов, потребляющих исключительно лигнин и лишенных целлюлолитической активности.

### Литература:

1. Алламуратов М.О., Мухамедгалиев Б.А. Использование полимеров для борьбы с эрозией почв // Химическая промышленность. – 2017. – № 2. – С. 43–46.
2. Алламуратов М.О. [и др.] Применение полиолов для закрепления песков Приаралья // Химическая промышленность. – 2017. – № 1. – С. 41–44.
3. Нурыев Б.Н., Арипов Э.А., Ахмедов К.С. Закрепление подвижных песков глинистыми суспензиями, обработанными полимерами К-4, ПАА и латексом // Проблемы освоения пустынь. – 1979. – № 5.
4. Подгоричев А.С. Закрепление подвижных песков вяжущими веществами : Обзорная информация. – М., 1999.

### References:

1. Allamuratov M.O., Mukhamedgaliev B.A. The use of polymers to combat soil erosion // Chemical Industry. – 2017. – № 2. – P. 43–46.
2. Allamuratov M.O. [et al.]. The use of polyols for fixing the sands of the Aral Sea region // Chemical industry. – 2017. – № 1. – P. 41–44.
3. Nuryev B.N., Aripov E.A., Akhmedov K.S. Fixation of mobile sands with clay suspensions treated with K-4, PAA and latex polymers // Problems of desert development. – 1979. – № 5.
4. Podgorichev A.S. Fastening of mobile sands with binders : Surveyinformation. – M., 1999.



УДК 546.64.04

## ОЧИСТКА КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

### CLEANING OF UTILITY WASTE WATER AND INDUSTRIAL DRAINS

**Алламуратов Куаныш Калмуратович**

ассистент,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак  
bjd1962@mail.ru

**Аметов Якуб Идрисович**

доцент,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак

**Аннотация.** В работе для эффективного обезвоживания и сгущения осадков – шлама разработаны специальные циклоны в специальном исполнении, разработанные с учетом специфики водоочистки. Проведены натурные исследования с целью научного обоснования оптимальных технологических параметров работы. Впервые было установлено, что обработка сточных вод в циклоне обеспечивает значительную эффективность их обеззараживания от санитарно-показательных бактерий и энтеровирусов.

**Ключевые слова:** водоочистка, обезвреживание, вирус, канализация, центрифуга, циклон, отсос, осадок, эпидемия.

**Allamuratov Kuanysh Kalmuratovich**

Assistant,  
Karadalkpak State University  
named after Berdak  
bjd1962@mail.ru

**Ametov Yakub Idrisovich**

Associate Professor,  
Karakalpak State University  
named after Berdak

**Annotation.** In the work for the effective dewatering and thickening of sediments - sludge, we developed special design siklon, designed to meet the specific features of water purification. Conducted field studies in order to scientifically substantiate the optimal technological parameters of the siklons. For the first time it was found that sewage treatment in siklon provides significant efficiency of their disinfection from sanitary-indicative bacteria and enter viruses.

**Keywords:** water treatment, neutralization, virus, sewage, centrifuge, siklon, suction, sediment, epidemic.

Несмотря на бурное развитие технологий, исключить воду из производств и избежать ее загрязнения посторонними веществами не представляется возможным. Вода находит широчайшее применение в современных производствах. Вопрос очистки технологической воды, промышленных стоков и утилизации осадков (шлама) водоочистки стоит на сегодняшний момент очень остро. Хозяйственно-бытовые сточные воды – это воды от кухонь, туалетных комнат, душевых, бань, прачечных, столовых, больниц, хозяйственные воды, образующиеся при мойке помещений, и другие. В хозяйственно-бытовых сточных водах около 42 % загрязнений составляют минеральные вещества, 58 % – органические вещества. При поступлении в водоемы сточных вод без очистки наблюдается дефицит кислорода и накопления сероводорода, усиленное размножение цианобактерий и сине-зеленых водорослей («цветение» воды или эвтрофикация), что в свою очередь вызывает массовый замор водных организмов, особенно промышленных видов рыбы. Присутствие большого количества органических веществ создает в грунтах восстановительную среду, в которой возникает особый тип иловых вод, которые содержат сероводород, аммиак, ионы металлов. Такая вода становится непригодной не только для питьевых целей, но и для рекреационных потребностей.

Значительную часть в загрязнение воды вносят детергенты (моющие средства). В их состав как активная основа входят поверхностно активные вещества (ПАВ) и разные добавки: щелочные и нейтральные электролиты, перекисные соединения, вещества, предотвращающие ресорбцию загрязнителей. Детергенты, попадая в водные объекты, вызывают вспенивание, ухудшают органолептические свойства воды, нарушают процессы кислородного обмена, токсично влияют на фауну, утрудняют процессы биологического окисления органических веществ, препятствуют биологической очистке сточных вод.

Кроме того, в неочищенных водах могут содержаться возбудители разнообразных инфекционных заболеваний.

В связи с растущим населением, не менее остро стоит и вопрос очистки коммунально-бытовых сточных вод и подготовки (очистки) питьевой воды из поверхностных и грунтовых вод. В процессе очистки, из воды извлекаются посторонние загрязняющие вещества, такие как, к примеру, химия, бактерии и вирусы, органика, минералы, гумус и растительные компоненты. Извлеченные из воды посторонние вещества, собираются в отстойниках в виде шламовых масс и представляют значительную угрозу окружающей среде.



Постоянно растет потребление воды и как следствие – стоков.

Проблема избавления от стоков в Каракалпакстане особенно остро стоит для загородных домов, где отсутствует подключение к общей канализационной сети. Система канализации частного дома требует к себе особого отношения, отличается от привычного использования централизованной канализационной системы. Несоблюдение определенных правил и требований может вызвать целый ряд негативных последствий, к которым относятся:

- загрязнение фекальными отходами ближайшего водоема;
- подтопление загородного участка;
- промокания и разрушения фундамента дома;
- неприятный запах на территории участка.

Поэтому при строительстве загородного дома следует обеспечить наиболее более комфортные условия проживания в нем.

Канализация частного дома следует считать неотложной и первоочередной задачей. Причем это касается не только крупных и «крутых» домов, но и обычных дачных домиков.

Организовать канализацию собственного дома можно несколькими способами.

Наиболее востребованной в наше время является выгребная яма. Однако есть множество неудобств и недостатков данного решения, а именно удобный подъезд ассенизационной машины; правильное расположение на участке, чтобы запах из нее не доходил до коттеджа; выход канализационных стояков из дома избегал поворотных колодцев. Эти факторы очень усложняют монтаж всей наружной канализации в целом. Ко всему этому добавляются денежные расходы на вывоз сборных стоков.

Если неподалеку проходит трубопровод, центральной канализации, то решение вопроса выброса сточных вод будет заключаться в подключении коттеджного поселка к «магистрале». На первый взгляд это может показаться самым простым решением, но на самом деле все гораздо сложнее. Первым делом нужно определить расстояние до магистрали, уклон местности.

Лучшим техническим решением данной проблемы – использование локальных очистных систем (ЛОС). До сегодняшнего дня ассортимент таких установок составляет более сорока различных видов. Они отличаются по цене, габаритам, степени очистки, способом монтажа и др. По способу биологической очистки все ЛОС можно разделить на две группы: септики и установки глубокой биологической очистки.

В септиках очистка стоков происходит с помощью анаэробных бактерий. Так как в таких устройствах степень очистки очень низкая, их называют установкой первичной доочистки стоков.

Достойной альтернативой анаэробного процесса служит аэробный. В установках глубокой биологической очистки процессы окисления протекают при помощи бактерий, живущих и размножающихся в кислородной среде. В основе устройства лежит работа аэротенка.

В аэротенке активная аэрация разбивает крупные органические поступления, а затем в работу вступают бактерии. Крупные виды бактерий разлагают стоки на более мелкие, затем более мелкие виды бактерий – еще на более мелкие. Результатом такой очистки чаще всего является визуально чистая вода, не имеющая никакого неприятного запаха. Степень очистки в некоторых установках с использованием аэротенка достигает 98 %. Очищенная вода дополнительно проходит через ультрафиолет, ультразвук или гравийно-песчаный фильтр, снижая вирусный показатель до соответствующих норм.

Положительными факторами установок, в основе которых лежит аэротенк, является высокая степень очистки, компактность, отсутствие неприятных запахов, универсальность. В процессе работы таких установок происходит выделение большого количества тепла, снижая тем самым дополнительные затраты на утепление.



УДК 564.48.01

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

### SOME PECULIARITIES OF APPLICATION OF TREATMENT STRUCTURES OF OIL REFINING PLANTS

**Арифжанова Мунира**

старший преподаватель  
кафедры общей химии,  
Ташкентский государственный  
технический университет

**Arifjanova Munira**

Senior Lecturer  
of the Department General Chemistry,  
Takentsky State Technical University

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. Разработаны практические рекомендации для повышения эффективности очистки новыми флокулянтами на основе местных сырьевых ресурсов и отходов для очистки нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий.

**Annotation.** The article discusses some issues of industrial wastewater treatment of oil refineries. Practical recommendations have been developed to increase the efficiency of cleaning with new flocculants based on local raw materials and waste for cleaning oil-containing wastewater from oil refineries.

**Ключевые слова:** сточная вода, отход, шлам, очистка, регенерация, водоотвод, канализация, флокуляция.

**Keywords:** waste water, waste, sludge, cleaning, regeneration, drainage, sewage, flocculation.

Современные НПЗ и предприятия нефтехимической отрасли имеют острую потребность в увеличении эффективности своих производственных процессов. Эффективность производства на любом НПЗ или нефтехимическом комплексе тесно связана с необходимостью использования огромного количества очищенной воды. Нефтехимическая отрасль, как один из основных потребителей водных ресурсов в промышленности, является объектом пристального внимания со стороны природоохранных организаций. В ближайшие годы в Республике Узбекистан ожидается ужесточение законодательства в области очистки сточных вод промышленных предприятий. Исходя из этого имеющиеся у нас в республике Бухарский и Ферганский (включая Альты-Арыкское нефтяное хозяйство) заводы должны стремиться к усовершенствованию принципа работы очистных сооружений для того, чтобы соответствовать новым требованиям [1].

Для оценки количества нефтепродуктов, попадающих в сточные воды, принимают долю 2 % от количества сырьевой нефти. Но в ряде случаев этот показатель может быть существенно выше.

Сложность очистки стоков от нефтепродуктов заключается в трудностях при удалении эмульгированной нефти, особенно в случае стойкой нефтяной эмульсии [2]. При проектировании очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода, обычно, в качестве первой стадии очистки стоков, предусматривается монтаж нефтеловушки (нефтеуловителя).

Согласно результатов проведенных нами экспериментальных исследований и визуальных наблюдений, для очистки больших объемов сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ, целесообразно применение нефтесепараторов или коалесцентных полочных сепараторов (табл. 1). Работа этих устройств основана на использовании сил гравитации и разности в плотности воды и загрязняющих веществ. Нефтепродукты всплывают на поверхность воды и собираются при помощи скрубберов, а более тяжелые частицы осаждаются и удаляются при помощи скребка и шламового насоса.

В коалесцентном сепараторе процесс удаления нефтепродуктов улучшается благодаря тому, что нефтесодержащие стоки проходят через блок установленных наклонно пластин. На данных пластинках происходит укрупнение капелек нефти, и процесс отделения нефтепродуктов от воды облегчается. Отделение растворенных нефтепродуктов и взвешенных веществ осуществляется на установках напорной флотации. В ходе данного процесса воздух под давлением вводится в линию частичной рециркуляции потока. Под разрежением образуются мельчайшие пузырьки, которые всплывают вверх, унося с собой частицы загрязняющих веществ. На поверхности камеры флотации эти пузырьки образуют слой флотошлама, собираемый скребком. Тяжелые частицы оседают в донном бункере и могут быть легко удалены из него. Осветленная вода поступает на обработку в следующие ступени очистных сооружений. Для увеличения эффективности процесса флотационной очистки сточных вод, на данном этапе мы предлагаем применение коагулянтов и полимерных флокулянтов,



так как эмульгированные нефтепродукты могут разрушаться подкислением среды, добавлением солей железа и алюминия (неорганические коагулянты) или благодаря использованию специальных полимеров разработанных на основе отходов химической промышленности [3].

**Таблица 1** – Эффективность очистки сточных вод НПЗ нефтесепараторами и коалесцентными полочными сепараторами

Загрязнитель сточных вод	После очистки НПЗ (мг/л)	После очистки нефтесепараторами (мг/л)	После очистки коалесцентными полочными сепараторами (мг/л)	ПДК для водоемов (мг/л)
нефтепродукты	5	3	1,2	до 0,05
фенол	1,5	1,1	0,8	до 0,01
хлориды	500	200	150	до 300
сульфаты	146	124	108	до 100
взвешенные вещества	8	3	1,0	–
ХПК	30	24	18	до 15
БПК <sub>5</sub>	20	12	5	до 3
аммонийный азот	10	5	3	до 0,39

Природоохранное законодательство Республики Узбекистан устанавливает более жесткие требования к очистке сточных вод, чем, например, в других странах. Поэтому при проектировании и строительстве очистных сооружений мы предлагаем предусматривать дополнительные стадии очистки: дополнительная биологическая очистка, очистка с использованием активированных углей и т.п.

Ультрафильтрационные мембраны в составе систем высокого давления или в составе мембранного биореактора удаляют взвешенные и коллоидальные вещества из воды, осаждаемые металлы, органические вещества, бактерии и вирусы. Такой метод очистки стоков позволяет нефтеперерабатывающему заводу добиться высочайшего качества воды с точки зрения мутности и присутствия микроорганизмов. Ультрафильтрация часто применяется в качестве стадии предварительной обработки сточных вод перед подачей их в систему обратного осмоса.

Обратный осмос используется в качестве «финишного» этапа очистки сточных вод нефтехимического производства. Этот процесс позволяет извлекать из воды микроскопические частицы, такие как ионы растворенных солей из водных растворов. По такой схеме сточные воды нефтеперерабатывающих заводов подвергаются механической очистке от нефтепродуктов и взвешенных веществ. Дальнейшая очистка воды производится биохимическим методом с применением высоконагружаемых аэротенков с механической системой аэрации и совмещенных со вторичными отстойниками. В связи с высоким содержанием солей в очищенной воде 50 % всей воды подвергается обессоливанию с доведением соледержания в общем потоке до 560 мг / л, что отвечает требованиям, предъявляемым к качеству воды, которая применяется в технологическом процессе переработки нефти. Если исключить стоки хозяйственно-фекальной канализации, то сточные воды нефтеперерабатывающих заводов могут быть разбиты на две группы: охлаждающая вода и технологическая вода. Охлаждающая вода применяется в поверхностных или оросительных конденсаторах и в холодильниках; при нормальных условиях эксплуатации она не загрязнена химикалиями или нефтепродуктами. К технологическим водам относятся воды загрязненные химикалиями или нефтепродуктами. В литературе [4] описан ряд установок, на которых сточные воды нефтеперерабатывающих заводов проходят глубокую очистку и обезвреживание до состояния, допускающего спуск их в водоемы.

Таким образом, проведенными нами лабораторными и опытно-промышленными исследованиями установлено, что сточные воды нефтеперерабатывающих заводов могут достаточно эффективно доочищаться методом коагуляции. Под действием примесей вода водоемов приобретает окраску, неприятный запах (например, фенольный или хлорфенольный, нефтяной), становится опасной не только для водных организмов, но и для хозяйственно-бытового водоснабжения. Поэтому целесообразно после очистки направлять сточные воды нефтеперерабатывающих заводов для дополнительного отстаивания и аэрации в последовательно расположенные пруды. Нами проведены расчеты аэротенков, так же как и аэрофильтров по окислительной мощности. Окислительная мощность для аэротенков, в которых очищаются сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, может быть принята равной 600 г/м<sup>3</sup> – сутки. В процессе эксплуатации потребное количество воздуха должно уточняться. Нафтены и фенолы следует рассматривать как яды для биогеоценоза водоемов.

Таким образом, на основе проведенных исследований выявлено, что влияние предприятий нефтепереработки на окружающую среду существенно — они являются крупными источниками загрязнения природных вод. В настоящее время не всегда возможно достичь нормативных показателей для сброса сточных вод в природные среды. Строгие санитарно-гигиенические нормативы и недоста-



точно эффективные системы очистки на предприятиях НПЗ являются причиной того, что содержание загрязнителей в сточных водах часто превышает нормативные концентрации. Для уменьшения воздействия на окружающую среду и сокращения издержек предприятия в части нормативных и сверхнормативных экологических платежей и штрафов необходимо переходить на замкнутые и ресурсосберегающие технологические циклы оборотного водоснабжения. Мероприятия для снижения водопотребления и более полного использования повторной очищенной воды замкнутых водооборотных циклов дополнительно повысят эффективность экологических и технологических процессов.

#### **Литература:**

1. Положение о порядке разработки и согласования проектов экологических нормативов от 21 января 2014 г. № 14.
2. Денисова В.В. Промышленная экология. – М. : Химия, 2009. – 720 с.
3. Акимова Т.А., Кузьмин А.П. Экология. Природа-Человек-Техника. – М., 2001. – 178 с.
4. Мухамедгалиев Б.А., Панжиев У.Р. Новые флокулянты и иониты на основе отходов химической промышленности // Экологический вестник Узбекистана. – 2015. – № 10. – С. 34–36.

#### **References:**

1. Regulations on the procedure for the development and approval of draft environmental standards of January 21, 2014 №14.
2. Denisova V.V. Industrial ecology. – M. : Chemistry, 2009. – 720 p.
3. Akimova, T. A., Kuzmin, A.P. Ecology. Nature-Man-Technique. – M., 2001. – 178 p.
4. Mukhamedgaliev B.A., Panzhiev U.R. New flocculants and ion exchangers on the basis of chemical industry wastes // Ecological Bulletin of Uzbekistan. – 2015. – № 10. – P. 34–36.



УДК 564

## НЕКОТОРЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫБОРУ ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

### SOME REQUIREMENTS FOR THE CHOICE OF WOOD BREED FOR CONSTRUCTION STRUCTURES

**Аташов Ажинияз Шаниязович**  
ассистент кафедры экологии,  
Каракалпакский государственный  
университет имени Бердак

**Рустамов Уктам Икрамович**  
старший преподаватель  
кафедры градостроительства и городского хозяйства,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет

**Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович**  
профессор кафедры строительных материалов и химии,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы связанные с выбором породы древесины для производства строительных конструкции. Отмечено, что горение может быть неполное и полное. При недостаточном доступе воздуха получаются продукты неполного сгорания, образующие едкий дым, который часто выделяется вовремя пожара. Продукты неполного сгорания могут быть чрезвычайно разнообразными и зависят, прежде всего, от состава и свойства горящей древесины, а также от условий ее сгорания.

**Ключевые слова:** горение, пожар, снижение горючести, древесина, дым, газовые выбросы, целлюлоза, лигнин, углекислый газ.

**Atashov Ajiniyaz Shaniyazovich**  
Assistant of the Department ecology,  
Karadalkpak State University  
named after Berdak

**Rustamov Uktam Ikramovich**  
Senior Lecturer,  
Department of Urban Planning  
and Municipal Economy,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute

**Mukhamedgaliev Bakhtiyor Abdukadirovich**  
Professor of the Department of  
Building Materials and Chemistry,  
Tashkent Architecture  
and Construction Institute  
bjd1962@mail.ru

**Annotation.** The article discusses some issues related to the selection of wood for the production of building structures. It is noted that combustion can be incomplete and complete. With insufficient air access, incomplete combustion products form acrid smoke, which is often released during a fire. Products of incomplete combustion can be extremely diverse and depend, first of all, on the composition and properties of burning wood, as well as on the conditions of its combustion.

**Keywords:** burning, fire, reduction of flammability, wood, smoke, gas emissions, cellulose, lignin, carbon dioxide.

**В** современном строительстве широко используются конструкции и изделия из древесины. Обладая несомненными достоинствами в качестве строительного сырья, древесина является легковоспламеняемым и легкогорючим материалом.

В процессе горения древесины образуется дым – смесь газообразных продуктов сгорания с твердыми частицами. Состав продуктов горения зависит от состава древесины и условий ее горения. Древесина состоит, главным образом, из соединений углерода, водорода, кислорода и азота. Следовательно, обычными продуктами горения древесины являются: углекислый газ, азот, пары воды, окись углерода, сернистый газ [1].

Древесина является самым распространенным горючим материалом в условиях пожара. По структуре она представляет собой пористый материал с множеством ячеек, заполненных воздухом. Стенки ячеек состоят из целлюлозы и лигнина. Объем пустот в древесине превышает объем твердого вещества, что можно видеть из данных, приведенных в таблице 1.

**Таблица 1** – Объем твердого вещества и пустот древесины

Показатели	Береза	Дуб	Ель	Сосна
Масса 1м <sup>3</sup> плотной древесины, кг/м <sup>3</sup>	560	650	420	460
Объем твердого вещества, %	37,4	43,4	28,0	30,7
Объем пустот, %	62,6	56,6	72,0	69,3



Характер строения древесины определяет весьма низкую ее теплопроводность и связанные с нею быструю воспламеняемость и медленный прогрев внутренних слоев. При соприкосновении древесины с источником воспламенения, например, пламенем, происходит быстрое нагревание тонкого поверхностного слоя ее, испарение влаги и затем разложение. Продукты разложения древесины, полученные при температуре ниже 250 °С, содержат в основном водяной пар, диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и немного горючих газов, поэтому гореть не способны. Продукты разложения, полученные при 250–260 °С, содержат большое количество оксида углерода  $\text{CO}$  и метана и становятся горючими. Они воспламеняются от источника зажигания (пламени) и с этого момента древесина начинает самостоятельно гореть. Как и у жидкостей, наименьшая температура древесины, при которой продукты разложения способны воспламениться от источника зажигания, называется температурой воспламенения древесины. Температура воспламенения древесины зависит от степени ее измельчения. Так, температура воспламенения сосновой древесины 255 °С, а сосновых опилок 230 °С.

Таким образом, процесс горения древесины состоит из двух фаз: пламенного горения и горения угля. Между ними имеется переходная фаза, характеризующаяся одновременным протеканием двух фаз. В условиях пожара основную роль играет первая фаза, так как она сопровождается выделением большого объема нагретых до высокой температуры продуктов сгорания и интенсивным излучением (пламя). Все это способствует быстрому распространению горения и увеличению площади пожара. Поэтому при тушении пожаров в первую очередь стараются ликвидировать очаги, где протекает первая фаза горения. Образующиеся при этом газы являются горючими, так как они содержат большое количество окиси углерода, углеводороды, водород и пары органических веществ. Если нагрев производится пламенем, то получающиеся газообразные продукты разложения воспламеняются при соприкосновении с ним, и с этого момента начинается процесс горения древесины. Таким образом, при нагревании древесины пламенем горение начинается с воспламенения газообразных продуктов разложения. Горение древесины состоит из двух стадий: пламенное горение газообразных продуктов разложения и беспламенное горение угля. Решающей в развитии пожара является стадия пламенного горения древесины. Она занимает более короткий промежуток времени и связана с выделением большого количества тепла. Температура продуктов горения при ней более высокая, чем в стадии горения угля. Уголь, образующийся на поверхности древесины в период пламенного горения, не горит, хотя и находится в накаливаемом состоянии, так как его горению в этот период препятствует горение газообразных продуктов разложения, в результате чего кислород не имеет доступа к поверхности угля. Последний горит тогда, когда завершается пламенное горение продуктов. Небольшой период времени оба вида горения древесины протекают одновременно. Затем выделение газообразных продуктов прекращается, и горит только уголь. Скорость выгорания древесины зависит от плотности, влажности, температуры среды, количества кислорода и отношения поверхности древесины к ее объему. Более плотная древесина (дуб) горит медленнее, чем менее плотная (осина). Объясняется это тем, что более плотная древесина имеет большую теплопроводность и, следовательно, больше теплотеряет от нагреваемого слоя древесины. При горении влажной древесины значительное количество тепла расходуется на испарение влаги, поэтому на разложение древесины идет меньше тепла. Таким образом, скорость выгорания влажной древесины меньше, чем сухой. Скорость горения древесины значительно изменяется от величины отношения поверхности к объему. Чем больше это отношение, тем больше скорость горения. Например, древесный брус сечением 100 см<sup>2</sup>, длиной 5 м имеет поверхность (без учета торцовых поверхностей)  $0,1 \times 5 \times 4 = 2 \text{ м}^2$ , а объем  $0,1 \times 0,1 \times 5 = 0,05 \text{ м}^3$ . На 1 м<sup>3</sup> древесины приходится поверхность горения, равная  $2 : 0,05 = 40 \text{ м}^2$ . Если этот брус распилить на 4 части сечением 5х5 см, то их общий объем останется прежним, а поверхность будет  $0,05 \times 5 \times 4 = 4 \text{ м}^2$ . Теперь поверхность горения 1 м<sup>3</sup> древесины будет  $4 : 0,05 = 80 \text{ м}^2$ , т.е. она возросла в 2 раза, следовательно, и скорость сгорания четырех брусков сечением 5х5 см будет больше, чем одного бруска сечением 10х10 см. По данным [4], скорость выгорания древесины равна 45–50 кг на 1 м<sup>2</sup> в час. Такая скорость в сушильной камере может наблюдаться при полном горении, т.е. при открытых дверных проемах и открытых каналах вентиляционной системы. Температура горения не зависит от количества древесины, так как количество тепла, приходящееся на единицу объема продуктов горения, остается постоянным.

Таким образом, при выборе породы древесины для производства строительных конструкций, нам необходимо знать механизмы терморазложения и образований ядовитых газов при горении древесины, знание которых может предотвратить многие негативные явления, заканчивающихся с летальным исходом.

#### Литература:

1. Роговин З.А. Химия древесины. – М. : Химия, 1980. – С. 340.
2. Кодолов В.И. Горение древесины. – М. : Химия, 1979. – С. 290.
3. Миркамилов Т.М., Мухамедгалиев Б.А. Полимерные антипирены. – Т. : ТГТУ, 1996. – С. 287.
4. Мухамедгалиев Б.А. Основы пожарной безопасности. – Т. : ТГТУ, 2013. – С. 220.

**References:**

1. Rogovin Z.A. Chemistry of wood. – М. : Chemistry, 1980. – P. 340.
2. Kodolov V.I. Burning wood. – М. : Chemistry, 1979. – P. 290.
3. Mirkamilov T.M, Mukhamedgaliev B.A. Polymeric flame retardants. – Т. : TSTU, 1996. – P. 287.
4. Mukhamedgaliev B.A. Fundamentals of fire safety. – Т. : TSTU, 2013. – P. 220.



УДК 546.64.01

## РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ СКВАЖИН

### DEVELOPMENT OF MODIFIED SOLUTIONS TO IMPROVE WELLS OIL

**Аюпова Мухаббат**

старший преподаватель  
кафедры общей химии,  
Такентский государственный  
технический университет  
bjd1962@mail.ru

**Ayupova Muhabbat**

Senior Lecturer  
of the Department General Chemistry,  
Takentsky State Technical University  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы повышения нефтеотдачи на скважинах нефтегазовых месторождениях. Проведены промышленные и опытно-промышленные испытания новой разработки, на основе которых выявлены основные закономерности и механизмы повышения продуктивности пластов.

**Annotation.** Some questions of increasing oil surrender are considered in article on bore hole oil and gaz areal. Also technologies biocides influences is designed on oil layers, having high efficiency for increasing oil surrender layer, improvements of the filtration features of the sorts, reductions sulphuring contamination to product of the bore holes are Organized industrial and experienced-industrial test the new development, on base which are revealed main regularities and mechanisms of increasing to productivity layer.

**Ключевые слова:** скважина, плодородность, мицеллярный раствор, бурение, нефтеотдача, нефть, газ, биогенное восстановление, сероводород, окисление, карбоновые кислоты.

**Keywords:** bore hole, fertile, misselyar solution, boring, oil surrender, oil, gas, biogening reconstruction, hydrogen sulfide, oxidation, carboning acid.

**В** Республике Узбекистан в последние годы для повышения нефтеотдачи пластов широко применяются различные химические реагенты, тепловые и термохимические способы интенсификации добычи нефти, закачку в продуктивные пласты газа [1]. При этом огромный эффект получен от обработке месторождений по оптимальной геологической сетке. Огромная нефтегазовая и нефтепромысловая практика применения методов ограничения притока вод в скважины показала возможность успешного выравнивания процесса вытеснения нефти из неоднородных пластов за счет повышения фильтрационного сопротивления промытых поропластов с применением различных водоизолирующих составов. Однако недостаточная изученность механизма действия методов ограничения притока вод в добывающие скважины и движения в пластах привела к недооценке роли их в системах разработки нефтяных месторождений. В определенной степени этим объясняется отсутствие высокоэффективных методов воздействия на обводненные пласты с целью ограничения добычи воды и повышения нефтеотдачи [2]. Работы по повышению нефтеотдачи пластов осуществляет специализированное управление ГАК «Узбекнефтегаздобыча», входящее в состав НХК «Узбекнефтегаз». В управление входит соответствующий цех, также цех по прокату и ремонту оборудования и инструментов.

Наибольшее внимание как в нашей республике, так и за рубежом в последние годы уделяется тепловым методам повышения нефтеотдачи пласта и увеличения текущего дебита скважин. Они основываются на том, что нагрев нефтеносного коллектора и заполняющей его жидкости ведет к снижению вязкости пластовой нефти, растворению выпавших в пласте асфальтосмолистых и парафиновых отложений, что создает лучшие условия для более полного вытеснения нефти из пор коллектора и очистки призабойной зоны. Традиционный подход к определению эффективности применения физических и химических методов воздействия как методов повышения нефтеотдачи пластов основывается на выполнении гидродинамических расчетов по установлению основных показателей разработки месторождения по базовому варианту и по варианту с применением метода. Затем производится сравнение по обоим вариантам показателей разработки за весь срок и в динамике – по годам. Эффект от применения метода может заключаться в увеличении текущей и конечной нефтеотдачи пластов, увеличении темпов добычи нефти, в уменьшении обводненности продукции скважин и т.д. По карте размещения скважин на залежи, которая разрабатывается с применением метода повышения нефтеотдачи пластов, производится разделение добывающего фонда на отдельные группы из четырех-пяти близлежащих скважин. Комплексное применение различных технологий интенсифика-



ции добычи обеспечило увеличение коэффициента нефтеотдачи пластов на месторождениях НХК «Узбекнефтегаз» на 5 %. Сначала года было создано новое подразделение Управление по зарезке боковых стволов и капитальному ремонту скважин. Всего в 1 г. было проведено 7,2 тыс. операций по повышению нефтеотдачи пластов, суммарный эффект которых составил более 5,5 млн т нефти. Важнейшими являются проблема оптимизации плотности сетки для конкретных геолого-физических условий и порядок разбуривания залежей. В нашей республике в основном принято двухстадийно-разбуривание нефтяных залежей первоначально разбуривание по редкой сетке скважин с последующим избирательным уплотнением с целью увеличения охвата неоднородных пластов заводнением, стабилизации добычи нефти и повышения нефтеотдачи. Эффект от уплотнения сетки скважин находится в зависимости от степени расчлененности объекта разработки, коллекторских свойств совместно эксплуатируемых пластов и стадии разработки. В процессе промыслового эксперимента получены снижение обводненности добываемой продукции скважин, увеличение дебитов нефти. В целом промысловый эксперимент позволяет рассчитывать на эффективное использование подобных систем для повышения нефтеотдачи карбонатных коллекторов. На основе использования данных эксплуатации скважин построить основные характеристики вытеснения нефти, предусмотренные в Методическом руководстве по определению технологической эффективности гидродинамических методов повышения нефтеотдачи пластов [3].

Нами проведены расчеты по оценке конечной нефтеотдачи залежи Джаркурганского месторождения при редкой сетке скважин. Расчеты проведены двумя методами гидродинамическим и статистическим. Даны краткое описание текущего состояния разработки залежи с выдачей некоторых рекомендаций, направленных на повышение нефтеотдачи. Использование данного метода на Бухара-Хивинских промыслах дало весьма положительные результаты. Метод обработки пластов растворами ПАВ характеризуется простотой своего применения и небольшой стоимостью по сравнению с другими методами повышения нефтеотдачи скважин.

Приведены сведения о составе и свойствах углеводородных систем, рассмотрено рациональное использование поверхностно-активных веществ, полимеров, кислот, щелочей для увеличения нефтеотдачи пластов описаны методы повышения дебитов скважин при помощи химических реагентов даны сведения о свойствах газодонефтяных эмульсий и методах их разрушения в системах сбора и подготовки нефти. Эффективность большинства новых методов повышения нефтеотдачи находится в зависимости от плотности сетки скважин. При внедрении новых методов повышения нефтеотдачи пластов сетки скважин должны быть более плотными, чем при разработке тех же нефтеносных пластов при помощи динамического (силового) воздействия на них при заводнении с поддержанием пластового давления. Удельная приходящаяся на каждую скважину площадь залежи, которая подсчитана на основании республиканского стандарта.

Нами также разработаны технологии биоцидного воздействия на нефтяные пласты, имеющие высокую эффективность для повышения нефтеотдачи пластов, улучшения фильтрационных характеристик пород, сокращения сероводородного загрязнения продукции скважин. На основании расчета дополнительно добытой нефти оценивают экономическую эффективность данного вида обработки ПЗП. Это так называемый видимый эффект.

Обычно считается, что любые мероприятия по очистке призабойной зоны направлены на увеличение производительности скважин, но не связаны с повышением нефтеотдачи продуктивного пласта в целом. Однако это не совсем верно. В работе [4] автором показано, что в реальных условиях расчлененного неоднородного пласта мероприятия, которые способствуют восстановлению проницаемости и при этом не создают дополнительных зон неоднородности, повышают нефтеотдачу.

Следует отметить, что содержание серосодержащих соединений в добываемой нефти изменяется неодинаково. Так, по некоторым скважинам при росте содержания общей серы содержание сульфокислот имеет низкие значения (меньше, чем для скважин, не реагирующих на закачку серной кислоты). Очевидно, сульфокислоты, изначально получаемые при сульфировании компонентов нефти, способны претерпевать различные химические превращения. Например, возможно биогенное восстановление до сероводорода кроме того, известны процессы окисления сероорганики (меркаптанов) растворенным в воде кислородом и УОБ.

Биохимические реакции окисления-восстановления приводят к частичной перегруппировке атомов и появлению новых соединений. В процессах биогенного окисления углеводороды разрушаются последовательно до непредельных соединений, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Взаимодействие сероводорода со спиртами, альдегидами, кетонами катализируется кислотами, например, серной кислотой. В этой связи серная кислота, закачанная в пласты с целью повышения нефтеотдачи, одновременно явилась как источником сульфат-иона, так и катализатором процесса осернения нефти.

Таким образом, нами на основе многолетних экспериментальных исследований, разработаны наиболее эффективные методы введения химических реагентов в нефтегазовые скважины, для повышения нефте- и газоотдачи месторождений.



Практическое применение разработки может, решит многие технологические и экономические проблемы нефтегазовой отрасли в целом.

**Литература:**

1. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 2014. – 342 с.
2. Булатов А.Р., Калинин В.С. Практическое руководство по анализу буровых растворов. – М. : Химия, 2012. – 241 с.
3. Казаков В.Л. Применение буровых растворов. – М. : Издат. МГУ, 2009. – 237 с.
4. Альдошин А.Р. Перспективные методы введения буровых растворов. – М. : Недра, 2011. – 262 с.

**References:**

1. Kovalev A.F., Tubolkin O.S. Drilling and grouting solutions. – M. : Nedra, 2014. – 342 p.
2. Bulatov A.R., Kalinin V.S. A practical guide to the analysis of drilling fluids. – M. : Chemistry, 2012. – 241 p.
3. Kazakov V.L. Application of drilling fluids. – M. : ed. MGU, 2009. – 237 p.
4. Aldoshin A.R. Perspective methods of introducing drilling mud. – M. : Nedra, 2011. – 262 p.



УДК 564

## НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ И ЖАРОСТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

### SOME PROBLEMS OF INCREASING THE FIRE RESISTANCE AND HEAT RESISTANCE OF CONCRETE

**Бабакулова Нилуфар Бахрамжановна**  
старший преподаватель,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет  
bjd1962@mail.ru

**Юсупов УсманжанТургуналиевич**  
доцент,  
Ташкентский  
архитектурно-строительный университет  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые проблемы повышения огне- и жаростойкости бетонов. Показано, что при высокотемпературном нагреве в бетоне происходят сложные физико-химические и физико-механические процессы. Прочность бетона при действии высоких температур зависит от свойств вяжущих веществ, от дисперсного состава заполнителей. Таким образом, огнестойкость и жаростойкость бетона зависят от ряда факторов, начиная от наполнителя материала и заканчивая особенностями бетонных конструкций.

**Ключевые слова:** бетон, огнестойкость, жаростойкость, горение, конструкции, температура, нагрев.

**Babakulova Nilufar Bahramjanovna**  
Senior Teacher,  
Tashkent Institute of Architecture  
and Construction  
bjd1962@mail

**Uysupov Usmanjan Turgunalievich**  
Dosenat,  
Tashkent Institute of Architecture  
and Construction  
bjd1962@mail

**Annotation.** The article deals with some problems of increasing the fire and fire resistance of concrete. It is shown that high-temperature heating in concrete leads to complex physico-chemical and physico-mechanical processes. The strength of concrete under the action of high temperatures depends on the properties of binders, on the dispersed composition of aggregates. Thus, the fire resistance and chaos of the beater hover from a number of factors, starting from the bulk of the material and closing off the coordinates of the satellite tuning.

**Keywords:** concrete, fire resistance, fire resistance, burning, structures, temperature, heating.

Огнестойкость – это способность противостоять повышенным температурам недолговременно, например, во время пожара, прорыва горячего пара или газа. Жаростойкость же характеризуется возможностью выдерживать температуру длительное время, при этом сохраняя эксплуатационные свойства материала. Бетон в общей своей массе обладает отличной огнестойкостью или огнеупором, а вот жаростойкость различных составов отличается. Кратковременное воздействие огня на бетон даже оказывает благоприятное влияние на него, повышает прочностные характеристики материала. Но если открытый огонь длительное время воздействует на состав, разрушения не избежать [1].

Безусловно, при кратковременном воздействии на бетонный состав огня происходит упрочнение бетона: под действием высокой температуры вся «свободная» остаточная влага испаряется, делая состав твердым и прочным. Однако по мере продолжения «горения» бетона, его структура начинает разлагаться на составляющие компоненты. Данный процесс усугубляется, если бетон резко охладить или потушить жидкостью: начинают образовываться трещины, сколы и элементы несправимой деформации, происходит ослабление арматурных конструкций в ЖБИ [2].

При высокотемпературном нагреве в бетоне происходят сложные физико-химические и физико-механические процессы. Прочность бетона при действии высоких температур зависит от свойств вяжущих веществ, от дисперсного состава заполнителей. При нагревании бетонов и растворов происходит дегидратация образовавшихся в процессе твердения гидросиликата и гидроалюмината кальция, а равно и гидрата окиси кальция. Распад гидратов приводит к нарушению механической прочности отвердевшей цементной массы. Разупрочнение бетона может способствовать его разрушению не только из-за давления паров в порах, но и под действием термических напряжений, а также из-за различия в коэффициентах температурного расширения различных наполнителей бетона [3].

Нарушение структуры бетона после высокотемпературного огневого воздействия происходит в следующих диапазонах температур:

- в начале пожара при температуре до 200 °С прочность бетона на сжатие практически не изменяется. Считается, что только в случаях, если влажность бетона превышает 3,5 %, то при огневом воздействии и температуре 250 °С возможно хрупкое разрушение бетона. Но оно возможно и при бо-



лее низкой влажности, даже при воздействии стандартных температурных воздействий, и особенно проявляется при воздействии огневого воздействия, развивающегося по «тоннельной» или «углеводородной» кривой;

- от 250 °С до 350 °С в бетоне образуются, в основном, трещины от температурной усадки бетона;
- до 450 °С в бетоне образуются трещины преимущественно от разности температурных деформаций цементного камня и заполнителей;
- свыше 450 °С происходит нарушение структуры бетона из-за дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , когда свободная известь в цементном камне гасится влагой воздуха с увеличением объема;
- при температуре свыше 573 °С наблюдается нарушение структуры бетона из-за модифицированного превращения  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц в граните с увеличением объема заполнителя;
- при температуре свыше 750 °С структура бетона полностью разрушается.

Из-за относительно низкой теплопроводности бетона непродолжительное действие высоких температур не вызывает достаточного нагревания бетона, а также арматуры, которая находится под защитным слоем. Гораздо опаснее является поливание холодной водой сильно разогретого бетона. При этом холодная вода вызывает образование трещин, нарушение защитного слоя, а также обнажение арматуры при не прекращающемся воздействии высоких температур [4].

Чтобы предотвратить негативные влияния температур на бетон, применяют следующие методы повышения его жаропрочности:

- введение алюминиевых и кремниевых добавок (позволяют избежать плавления при горении и других разрушений);
- применение в составе портландцемента (придаёт составу стандартный показатель прочности в пределах от 200 до 600 МПа/см<sup>2</sup>);
- использование пористых огнеупорных пород в качестве наполнителей (в т.ч. вулканического происхождения и искусственные).

Что касается огнестойкости, то для её достижения можно достичь применением глиноземистых компонентов, но при этом существенно уменьшается прочность материала. Важно, что достигается огнестойкость путём добавления наполнителей в процессе изготовления смеси (андезит, базальт, шамот, кирпичный щебень и т.д.).

Такое свойство лёгких бетонов объясняется их низкой плотностью за счёт их пористости. Кроме того, в состав многих ячеистых бетонов входит минеральные кремнеземистые наполнители, имеющие жаропрочный эффект. То есть именно лёгкий ячеистый бетон наиболее распространён при строительстве сооружений, где требуются повышенные показатели пожаробезопасности.

С точки зрения огнестойкости наиболее прочной является арматурная сталь марки 25Г2С класса А-III. Её критическая температура составляет 570 °С. Надо сказать, что цена арматуры из такой стали относительно высокая.

По этому при заливке конструкции должна строго соблюдаться инструкция. Разрушение колонн под воздействием открытого огня происходит в результате снижения прочности бетона и арматуры. Причем, вне центральная нагрузка уменьшает их огнестойкость. В случаях, когда нагрузка происходит с большим эксцентриситетом, огнестойкость конструкции зависит от толщины защитного слоя в области растянутой арматуры. Другими словами – характер работы колонн при нагревании аналогичен с простыми балками. Если же нагрузка происходит с малым эксцентриситетом, то конструкция может сопротивляться воздействию пожара, как и центрально-сжатые колонны. Огнестойкость колонн, выполненных из раствора на гранитном щебне, на 20 % меньше, чем колонн на известковом щебне. По этому предел огнестойкости газобетонных блоков и других изделий из ячеистого бетона более высокий. Таким образом, предел огнестойкости пенобетонных блоков составляет около 900 °С. Для сравнения, обычный бетон при температуре около 400–700 °С теряет основную часть своей прочности. По этому данный материал получил широкое распространение при строительстве зданий, в которых планируется повышенный уровень пожароопасности. Применение в типовых композициях тяжелых и мелкозернистых бетонов разработанного нами огнестойкого полимера, на основе отходов химической промышленности, позволяет предотвратить взрывообразное разрушения бетона при высокотемпературном воздействии, тем самым повысить огнестойкость и жаростойкость железобетонных конструкций. Проведенная серия механических и огневых испытаний бетонов и железобетонных (а также стеклопластиково-бетонных, с композитной арматурой) конструкций на примере блоков тоннельной отделки под нагрузкой показала соответствие данных бетонов требованиям действующего республиканского законодательства.

Таким образом, огнестойкость и жаростойкость бетона зависят от ряда факторов, начиная от наполнителя материала и заканчивая особенностями бетонных конструкций. По этому данному показателю необходимо уделять внимание на всех этапах строительства.

**Литература:**

1. Микульский В.Г. Строительные материалы. – М. : Ассоциация строительных ВУЗов, 1996. – С. 340.
2. Рибев И.А. Общий курс строительных материалов. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 290.
3. Robert Neel. North Downs Tunnel (Kent, UK), 2014.
4. Takeshi Ueda. Flammability buildings materials. Tokyo. 2011.

**References:**

1. Mikulsky V.G. Construction Materials. – M. : Association of building universities, 1996. – P. 340.
2. Ribev I.A. General course of building materials. – M. : Higher School, 1987. – P. 290.
3. Robert Neel. North Downs Tunnel (Kent, UK), 2014.
4. Takeshi Ueda. Flammability buildings materials. Tokyo 2011.



УДК 658.264

## ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДО-МАЗУТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

### ENERGY-EFFICIENT TECHNOLOGY FOR PRODUCING STABLE WATER-OIL EMULSION

**Васильев Пётр Сергеевич**

кандидат технических наук,  
старший преподаватель кафедры  
процессов и аппаратов химических  
и пищевых производств,  
Волгоградский государственный  
технический университет  
nestorvv@mail.ru

**Дрюков Виталий Александрович**

магистрант кафедры  
процессов и аппаратов химических  
и пищевых производств,  
Волгоградский государственный  
технический университет  
vit6131@gmail.com

**Рева Леонид Саввич**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры  
процессов и аппаратов химических  
и пищевых производств,  
Волгоградский государственный  
технический университет  
pahp@vstu.ru

**Аннотация.** В работе приводится описание конструкции и пример расчёта комбинированного теплообменного аппарата для получения устойчивых водо-мазутных эмульсий, значительно превосходящего существующие аналоги по эффективности работы.

**Ключевые слова:** топливо, водо-мазутная эмульсия, устойчивость, комбинированный теплообменный аппарат.

**Vasilyev Pyotr Sergeevich**

PhD, Senior lecturer of the department  
Processes and Apparatus of Chemical  
and Food Production,  
Volgograd State Technical University  
nestorvv@mail.ru

**Dryukov Vitaly Aleksandrovich**

Master student of the department  
Processes and Apparatus of Chemical  
and Food Production,  
Volgograd State Technical University  
vit6131@gmail.com

**Reva Leonid Savvich**

PhD, Associate Professor of the department  
Processes and Apparatus of Chemical  
and Food Production,  
Volgograd State Technical University  
pahp@vstu.ru

**Annotation.** A description of the design and calculation of the combined heat exchanger for obtaining stable water-fuel oil emulsions, significantly superior to existing counterparts in work efficiency.

**Keywords:** fuel, water-oil emulsion, stability, combined heat exchanger.

Основным источником теплоты в химической и нефтехимической отраслях промышленности являются теплоэнергоцентралы (ТЭЦ), вырабатывающие за счёт сгорания твёрдого, жидкого и газообразного топлива водяной пар и электрическую энергию.

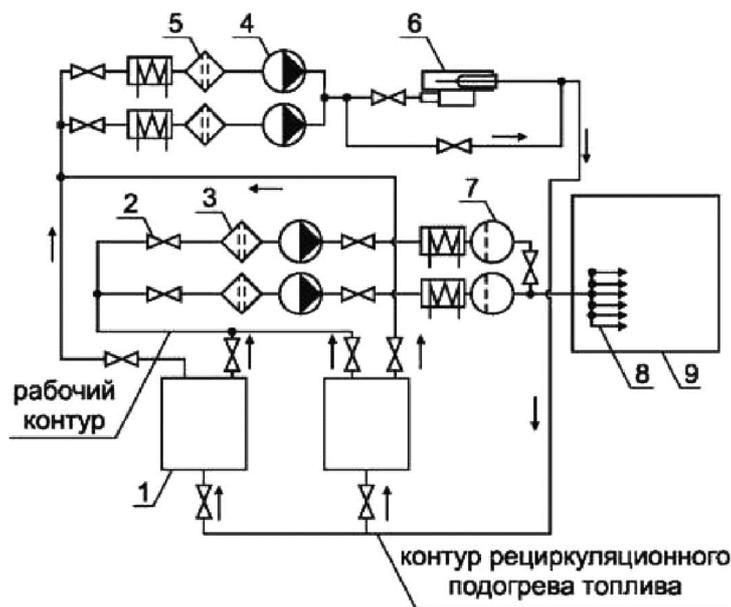
Актуальные в настоящее время задачи энергосбережения и экологической безопасности при работе энергетических топливных установок решаются в том числе использованием в качестве жидкого топлива водо-мазутных эмульсий (ВМЭ). В процессе глубокой переработки нефти мазут сильно обводняется, и удалить эту влагу крайне проблематично из-за близкой плотности мазута и воды. Однако добавка в топочные мазуты до 18 % воды способствует более полному сгоранию топлива и, как следствие, уменьшению количества вредных выбросов в атмосферу [1].

При этом использование мазута и ВМЭ в качестве топлива связано с рядом проблем. Ввиду высокой вязкости топочных мазутов и их высокой температуры застывания мазут должен постоянно циркулировать по трубопроводной системе топливно-транспортного хозяйства ТЭЦ при температуре не ниже 60–70 °С. Кроме того, ВМЭ для предотвращения её расслаивания и повышения качества необходимо обрабатывать в диспергирующих аппаратах (рис. 1).

В настоящее время для нагрева ВМЭ используются кожухотрубчатые и секционные подогреватели. Опыт их многолетней промышленной эксплуатации выявил следующие недостатки: значитель-



ные габариты и высокая металлоёмкость, невысокие значения коэффициента теплопередачи – около 175 Вт/(м<sup>2</sup>·К), затруднённая очистка теплообменных поверхностей от накапливающихся на них отложений мазута [1, 2].



**Рисунок 1** – Технологическая схема топливно-транспортного цеха ТЭЦ [1]:

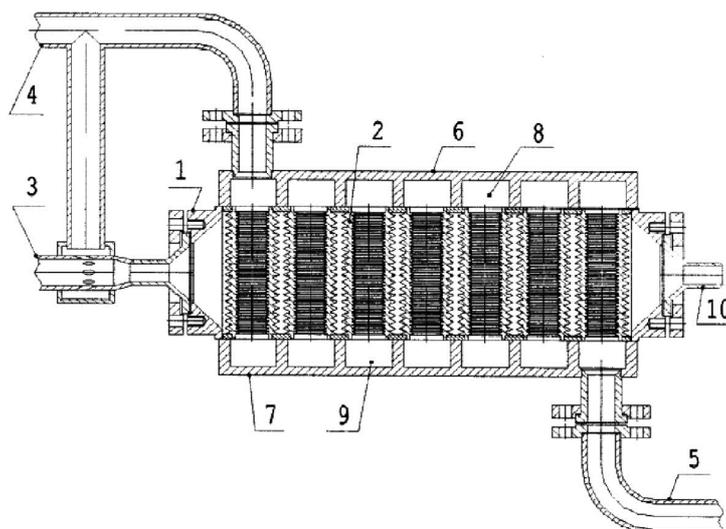
- 1 – расходные ёмкости мазута; 2 – запорная арматура; 3, 5 – фильтры грубой очистки; 4 – насосы;
- 6 – диспергатор; 7 – фильтры тонкой очистки; 8 – распыливающие форсунки; 9 – паровой котёл

Наиболее эффективными аппаратами для создания устойчивых ВМЭ являются роторные и дисковые диспергаторы. Их принцип действия основан на воздействии на ВМЭ ударных волн, возникающих при схлопывании кавитационных пузырьков, которые образуются в результате разрывов жидкости, находящейся между движущимися роторами или дисками. Такие аппараты позволяют обеспечить высокое качество эмульсий, но обладают невысокой производительностью (20–30 м<sup>3</sup>/час) и высокой потребляемой мощностью (20–30 кВт). С целью уменьшения энергозатрат целесообразно применение статических гидродинамических и кавитационных смесителей, в которых отсутствуют подвижные элементы, что делает их работу более надёжной и снижает энергозатраты к минимуму. Однако они обладают повышенным гидравлическим сопротивлением, и за счёт недостаточной турбулизации потока зачастую не могут обеспечить заданного качества эмульсии [1].

Наиболее перспективным в настоящее время вариантом совершенствования применяемого оборудования и технологии процесса в целом является использование комбинированных аппаратов, совмещающих проведение нескольких процессов одновременно в одном аппарате. Такое совмещение процессов позволяет более полно использовать исходное сырьё, увеличить качество получаемой продукции, снизить энергетические, капитальные и иные виды затрат.

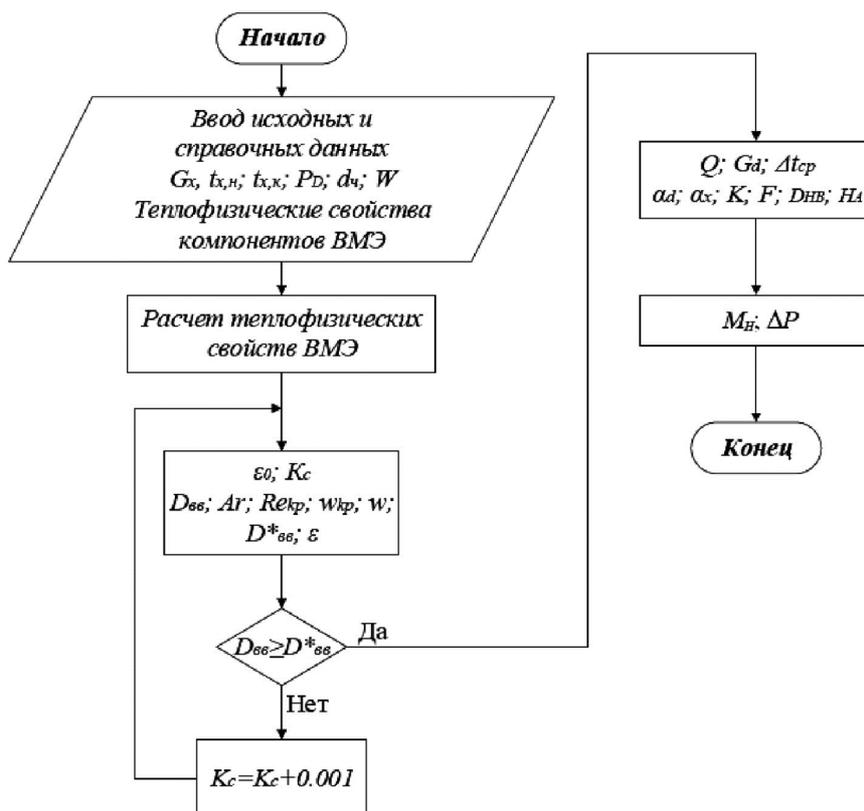
Примером комбинированного оборудования, применяемого для получения устойчивых ВМЭ может послужить кавитационный смеситель-подогреватель (рис. 2). Принцип его работы основан на формировании кавитационного режима течения в проходах, образованных канавками, и схлопывании кавитационных пузырьков в пространстве между стержнями, в результате чего происходит интенсивное дробление потоков обводнённого мазута. Одновременный подогрев обрабатываемой в аппарате ВМЭ способствует повышению её качества. Недостатками конструкции являются сложность сборки пакетов стержней и обеспечения необходимой герметичности соединений, а также недостаточная интенсивность перемешивания потоков за счёт статичности процесса [3].

В качестве наиболее совершенной и эффективной конструкции комбинированного теплообменного аппарата для получения устойчивых ВМЭ предлагается вертикальный односекционный теплообменник типа «труба в трубе» с псевдооживленным зернистым слоем в трубном пространстве. В межтрубное пространство аппарата подаётся водяной пар, а в трубное – водо-мазутная смесь. Применение псевдооживленного зернистого слоя способствует, во-первых, значительной интенсификации процесса перемешивания, что позволяет в больших объёмах получать качественную (устойчивую) ВМЭ, во-вторых, повышает интенсивность теплоотдачи от теплообменной поверхности внутренней трубы аппарата к нагреваемой ВМЭ, выравнивая при этом температуру стенки по высоте, а, в-третьих, не позволяет образовываться отложениям мазута со стороны псевдооживленного слоя по всей его высоте [4, 5].



**Рисунок 2** – Смеситель-подогреватель для получения ВМЭ [3]:  
 1 – корпус; 2 – стержни; 3 – ввод смеси; 4 – ввод теплоносителя; 5 – вывод теплоносителя; 6, 7 – крышки;  
 8, 9 – каналы; 10 – вывод ВМЭ

Для предлагаемого комбинированного теплообменного аппарата разработана инженерная методика расчёта, блок-схема которой представлена на рисунке 3, а основные результаты модельного расчёта – в таблице. Ниже приведены основные расчётные зависимости [4].



**Рисунок 3** – Блок-схема расчёта комбинированного теплообменного аппарата для получения устойчивых ВМЭ

Внутренний диаметр внутренней трубы аппарата зависит от свойств зернистого слоя и условия обеспечения оптимальных условий псевдооживления:

$$D_{ВВ} = -\frac{0,5 \cdot d_{ч}}{\ln K_C}, \tag{1}$$

где  $K_C \in (0,6; 1)$  – коэффициент стеснённости псевдооживления.



Критическое значение критерия Рейнольдса, соответствующее началу псевдооживления:

$$Re_{kr} = \frac{Ar \cdot \varepsilon_0^{4,75} \cdot K_C}{18 \cdot \varphi_{\Gamma}^2 + \sqrt{\frac{\varphi_{\Gamma} \cdot \varphi_{\Phi}}{3} \cdot Ar \cdot \varepsilon_0^{4,75} \cdot K_C}}, \tag{2}$$

где  $\varphi_{\Gamma}$  и  $\varphi_{\Phi}$  – соответственно коэффициент удельной поверхности частиц и коэффициент формы и шероховатости частиц.

Порозность псевдооживленного зернистого слоя при рабочей скорости движения ВМЭ:

$$\varepsilon = \left( \frac{\sqrt{\frac{\varphi_{\Gamma} \cdot \varphi_{\Phi}}{12} \cdot Re} + \sqrt{\frac{\varphi_{\Gamma} \cdot \varphi_{\Phi}}{12} \cdot Re^2 + 18 \cdot \varphi_{\Gamma}^2 \cdot Re}}{\sqrt{Ar \cdot K_C}} \right)^{0,42}. \tag{3}$$

Таблица – Основные результаты модельно расчёта

n/n	Исходные данные			
1	Производительность по нагреваемой ВМЭ (содержание мазута М-60 – 82 %)	кг/час	$G_X$	4600
2	Начальная температура нагреваемой ВМЭ	°С	$t_{x,n}$	50
3	Конечная температура нагреваемой ВМЭ	°С	$t_{x,k}$	90
4	Давление греющего пара	ат	$P_D$	6
5	Диаметр частиц зернистого слоя (округлые керамические шары: $\varphi_{\Gamma} = 1,18$ ; $\varphi_{\Phi} = 1,27$ )	мм	$d_c$	3
6	Число псевдооживления	–	$W$	3,4
Расчётные параметры				
7	Тепловая нагрузка	кВт	$Q$	124
8	Расход греющего пара	кг/час	$G_d$	214
9	Порозность зернистого слоя, соответствующая началу псевдооживления	м³/м³	$\varepsilon_0$	0,48
10	Коэффициент стеснённости псевдооживления	–	$K_C$	0,987
11	Внутренний диаметр внутренней трубы	мм	$D_{BB}$	119
12	Критерий Архимеда	–	$Ar$	105
13	Критическое значение критерия Рейнольдса	–	$Re_{kr}$	46
14	Скорость начала псевдооживления	м/с	$w_{kr}$	0,035
15	Рабочее значение критерия Рейнольдса	–	$Re$	156
16	Рабочая скорость движения ВМЭ	м/с	$w$	0,121
17	Рабочая порозность зернистого слоя	м³/м³	$\varepsilon$	0,71
18	Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара к наружной поверхности вертикальной трубы	Вт/(м²·К)	$\alpha_d$	5510
19	Коэффициент теплоотдачи от стенки внутренней трубы к псевдооживленному ВМЭ зернистому слою	Вт/(м²·К)	$\alpha_x$	2650
20	Коэффициент теплопередачи	Вт/(м²·К)	$K$	1210
21	Средняя движущая сила процесса теплопередачи	°С	$\Delta t_{CP}$	87,3
22	Поверхность теплопередачи	м²	$F$	1,175
23	Масса загружаемой в аппарат зернистой насадки	кг	$M_n$	29,4
24	Гидравлическое сопротивление псевдооживленного слоя	кПа	$\Delta P$	8,6
25	Внутренний диаметр наружной трубы	мм	$D_{NB}$	138
26	Общая высота аппарата	мм	$H_A$	3470

Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося греющего пара к наружной поверхности вертикальной трубы  $\alpha_d$  определялся по известной зависимости [6]. Коэффициент теплоотдачи от стенки внутренней трубы к псевдооживленному ВМЭ зернистому слою  $\alpha_x$  рассчитывался согласно методике,



разработанной доцентом Г.М. Михайловым на кафедре «Процессы и аппараты химических производств» Волгоградского политехнического института.

Общая высота аппарата:

$$H_A = 1,1 \cdot \frac{F}{\pi \cdot D_{BB}} \tag{4}$$

Основные результаты расчёта в графическом виде представлены на рисунках 4 и 5.

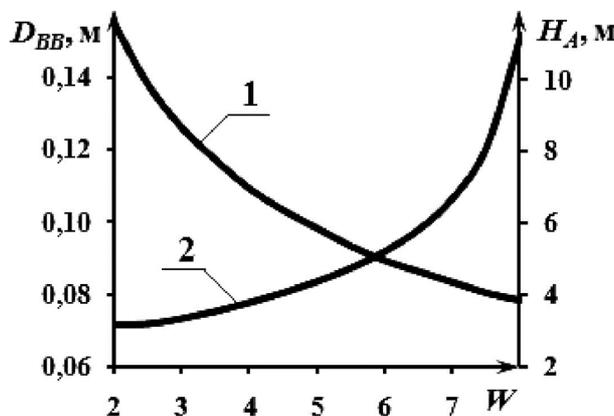


Рисунок 4 – Зависимость внутреннего диаметра внутренней трубы и её высоты от числа псевдооживления:  
1 –  $D_{BB} = f(W)$ ; 2 –  $H_A = f(W)$

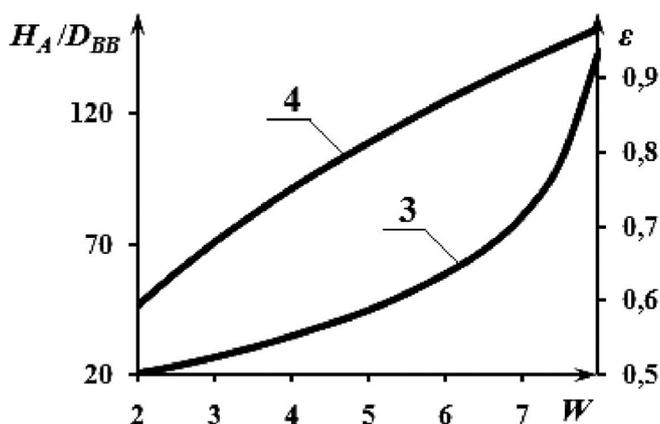


Рисунок 5 – Зависимость порозности псевдооживленного зернистого слоя и отношения внутреннего диаметра внутренней трубы к её высоте от числа псевдооживления:  
3 –  $H_A/D_{BB} = f(W)$ ; 4 –  $\epsilon = f(W)$

Анализируя полученные графики, можно рекомендовать рабочие значения числа псевдооживления в диапазоне  $W = 2,5 \div 4$ , что соответствует величине порозности псевдооживленного зернистого слоя  $\epsilon = 0,65 \div 0,75$ , необходимой и достаточной для интенсификации процессов перемешивания и теплообмена [4].

Таким образом, с помощью разработанной инженерной методики расчёта эффективного комбинированного теплообменного аппарата можно определить его оптимальные габариты в зависимости от технологических условий.

**Литература:**

1. Зверева Э.А. Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах / Э.А. Зверева, Т.М. Фарахов; под ред. А.Г. Лаптева. – М. : Теплотехник, 2012. – 181 с.
2. Назмеев Ю.Г. Мазутные хозяйства ТЭЦ. – М. : МЭИ, 2002. – 612 с.
3. Пат. 2390693 РФ, 2008120853/06. Кавитационное устройство подогрева мазута и способ его работы / С.В. Ворожейкин, В.С. Бороздин; заявл. 27.05.2008. – Оpubл. 27.05.2010. – Бюл. № 15.
4. Рева Л.С. Методы гидродинамического и теплового расчёта теплообменников с зернистой насадкой : Дис. канд. техн. наук: 05.17.08. – Волгоград, 1984. – 310 с.
5. П.м. 167237 РФ, 2016111064/06. Пластинчатый теплообменник / Л.С. Рева, А.Б. Голованчиков, С.Л. Рева, П.С. Васильев, С.Б. Воротнева, А.В. Сухова; заявл. 24.03.2016. – Оpubл. 27.12.2016. – Бюл. № 36.



6. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учеб. пособие / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков; под ред. П.Г. Романкова. – Л. : Химия, 1987. – 10-е изд., перераб. и доп. – 576 с.

#### References:

1. Zvereva E.A. Energy-saving technologies and equipment of thermal power plants when working on fuel oil / E.A. Zvereva, T.M. Farakhov; by ed. A.G. Lapteva. – M. : Heat engineer, 2012. – 181 p.
2. Nazmееv Y.G. Mazutnye facilities of thermal power plants / Y.G. Nazmееv. – M. : MEI, 2002. – 612 p.
3. Pat. 2390693 RU, 2008120853/06 Cavitation device for heating fuel oil and the way it works / S.V. Vorozheikin, V.S. Borozdin; declare May 27, 2008. – Publ. 05/27/2010. – Bull. № 15.
4. Reva L.S. Methods of hydrodynamic and thermal calculation of heat exchangers with a granular packing : Dis. PhD. – Volgograd, 1984. – 310 p.
5. P.m. 167237 of the Russian Federation, 2016111064/06 Plate heat exchanger / L.S. Reva, A.B. Golovanchikov, S.L. Reva, P.S. Vasiliev, S.B. Vоротneva, A.V. Sukhova; claimed 03/24/2016. – Publ. 12.27.2016. – Bul. № 36.
6. Pavlov K.F. Examples and tasks for the course of processes and devices of chemical technology : studies manual / K.F. Pavlov, P.G. Romankov, A.A. Noskov; by ed. P.G. Romankov. – L. : Chemistry, 1987. – 10th ed., revised and add. – 576 p.



УДК 546

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТИКСОТРОПНОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НОВЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

### STUDY OF TIKSOTROPNOSTY OF DRILLING SOLUTIONS STABILIZED BY NEW POLYMERIC REAGENTS

**Гаибназаров Суннатилла Баходиржонович**

кандидат технических наук, доцент,  
заместитель декана  
горно-металлургического факультета,  
ТашГТУ им. И. Каримова  
bjd1962@mail.ru

**Gaibnazarov Sunnatilla Bakhodirojonovich**

PhD, Associate Professor,  
Deputy Dean of the Mining  
and Metallurgical Faculty,  
Tashkent State Technical University  
named after I. Karimov  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы повышения тиксотропности, удельной вязкости и фильтрации буровых растворов новыми сополимерами, полученными на основе отходов химической промышленности. Выявлены некоторые кинетические закономерности процесса фильтрации, выявлены преимущества разработанного сополимера перед промышленным полимером.

**Annotation.** In article are considered some questions of increasing tixotroping, specific viscosity and filtering bore solution new copolymers, got on base departure to chemical industry. They are revealed some kinetic regularities of the process to filtering, is revealed advantage designed copolymer before industrial polymer.

**Ключевые слова:** буровой раствор, тиксотропия, удельная вязкость, плотность, пространственная структура, сополимер, пептизация, производительность, эффективность.

**Keywords:** bore solution, tixotroping, specific viscosity, density, spatial structure, copolymer, peptization, capacity, efficiency.

**В** результате бурения скважины на нефтегазоносных площадях должен быть создан долговечный, прочный изолированный канал, связывающий продуктивный горизонт с дневной поверхностью. Решающее значение при проводке скважины имеют буровые промывочные растворы, обладающие высокими показателями тиксотропности. От тиксотропности буровых растворов и их способности выполнять свои функции в различных геолого-технических условиях зависит не только эффективность буровых работ, но и срок службы скважины [1].

Процесс, связанный с созданием и разрушением пространственной структуры, получил название тиксотропии. Тиксотропность – одна из важнейших характеристик буровых растворов [2].

Тяжелые осложнения в процессе бурения, а в некоторых случаях и ликвидация скважин, нарушение режима эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, связанные со значительным ущербом сектору экономики, могут быть обусловлены низкими показателями тиксотропности буровых растворов, отсутствием надежных методов и средств управления ими. Все это и обуславливает целесообразность затрат на повышение качества этих систем.

С увеличением глубины скважин повышаются температуры и давления, скважина вскрывает горизонты с различными по химической природе флюидами (газ, нефть, пластовая вода), минералогический состав пород также разнообразен, поэтому бурение все больше становится физико-химическим процессом.

Эффективность применения буровых растворов помимо их тиксотропности, во многом зависит также от их свойств, к которым относятся плотность, вязкость, водоотдача, статическое напряжение сдвига, структурная однородность, от содержания газов, песка, ионов Na, K, Mg [3].

В свете вышесказанного, представляло интерес исследования физико-химических и коллоидных свойств некоторых разработанных нами реагентов-стабилизаторов буровых растворов.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что разработанные реагенты-стабилизаторы, на основе сополимеризации гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) с лигнофосфатами, полученными на основе отходов химической промышленности, являются дисперсными системами, наиболее полно отвечающими требованиям, предъявляемым к буровым растворам, коллоидные системы. По молекулярно-кинетической теории Ребиндера, внутреннее сцепление тел в сополимере обусловлено силами взаимодействия молекул. Внутри сополимера, эти силы уравновешены. Силы притяжения молекул, расположенных на поверхности раздела двух фаз, стабильно уравновешены. В результате избытка сил притяжения со стороны жидкости молекулы с границы раздела стремятся втянуться внутрь, поэтому поверхность раздела стремится к уменьшению. В связи с этим поверхностные молекулы на разделе фаз обладают некоторой некомпенсированной избыточной



энергией, называемой поверхностной. Поверхностное натяжение, в данном случае на примере разработанного сополимера, можно представить как работу образования  $1\text{ м}^2$  поверхности ( $\text{Дж/м}^2$ ). Таким образом, разработанный нами сополимер на основе отхода химической промышленности, проявляет свойства ПАВ, т.е. в определенной степени понижает поверхностное натяжение. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что разработанный сополимер, повышает смачиваемость дисперсных систем, что имеет большое значение в прикладных сферах буровых растворов. Смачивание, характеризующееся величиной краевого угла водного раствора сополимера твердого тела можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения.

Нами установлено, что при использовании воды, в качестве дисперсионной среды, то система проявляет гидрофильные свойства, если масло – гидрофобные. Исследование устойчивости систем в каждом рассматриваемом случае показали, что дисперсионная среда на основе воды, относительно устойчивы, т.е. стабильны во времени, а вторые характеризуются слабым молекулярным взаимодействием, поэтому не стабильны.

Были изучены кинетическая (седиментационная) и агрегативная устойчивости разработанных дисперсных сред. Выявлено, что кинетическая устойчивость в растворах сополимеров обеспечивается седиментацией и броуновским движением, а агрегативная устойчивость определяет способность частиц дисперсной фазы не слипаться. Исследованием агрегативной устойчивости и механических свойств, можно определить свободно-дисперсные (или бесструктурные) и связно-дисперсные (структурированные) системы. Проведенные исследования показали, что разработанные новые реагенты-стабилизаторы, отличаются подвижностью и не оказывают сопротивления сдвигу. Они отличаются наличием сплошной пространственной структуры, обладают высокими показателями вязкости, пластичности, прочности, упругости и т.п. Еще одной важной характеристикой разработанного реагента-стабилизатора является то, что пространственная структура геля при механическом воздействии разрушается. Гель превращается в «золь» (жидкую дисперсную систему). В состоянии покоя структура восстанавливается полностью, что является важным практическим критерием реагентов-стабилизаторов.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, процесс взаимодействия разработанных нами новых сополимеров с дисперсными частицами зависит от многих факторов, таких как концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, pH среды и др.

Экспериментально определено, что сополимер вступает во взаимодействие с частицами Навбахорского бентонита, вследствие чего в суспензии возникает прочная структура, при этом pH суспензии в присутствии нашего сополимера не изменяется, так же, как и в суспензиях с желатином (табл. 1 и 2), которого мы использовали для сравнительного анализа, что, по-видимому, связано с буферным влиянием Навбахорского бентонита на изменение концентрации водородных ионов в смеси.

**Таблица 1** – Влияние концентрации раствора желатины на объем осадка, скорость фильтрации и вязкость фильтратов суспензии бентонита

№	Концентрация желатины в суспензии, %	pH суспензии	Объем осадка, $\text{см}^3$	Скорость фильтрации, мл/мин	Удельная вязкость фильтратов
1	0	7,8	2,44	2,52	–
2	0,05	7,5	2,75	1,40	0,005
3	0,1	7,6	2,72	1,05	0,098
4	0,15	7,5	2,68	0,50	0,145
5	0,25	7,4	2,60	0,35	0,180

**Таблица 2** – Изменение объема осадка, скорости фильтрации, вязкости и pH бентонитовой суспензии в зависимости от содержания сополимера

№	Концентрация сополимера в суспензии, %	pH суспензии	Объем осадка, $\text{см}^3$	Скорость фильтрации, мл/мин	Удельная вязкость фильтратов
1	0	7,8	2,44	2,52	–
2	0,002	7,40	2,45	2,90	0,005
3	0,02	7,45	2,90	3,20	0,02
4	0,1	7,50	3,00	5,50	0,08
5	0,2	7,55	3,20	12,50	0,08



Относительная величина объема осадка бентонитовой суспензии под влиянием ГИПАН и сополимера изменяется одинаково. Для суспензии с желатином объем осадка, с увеличением концентрации природного полимера проходит через максимум. Увеличение объема осадка с ростом содержания сополимера изменяется не симбатно со скоростью фильтрации.

Последняя проходит через минимум при концентрации сополимера равной 0,02 %. Это может быть связано с тем, что при малом содержании сополимера не все частицы агрегируются, оставшиеся частицы закупоривают поры и тем самым уменьшается скорость прохождения жидкости через слой осадка. Когда все частицы связаны, отструктурирование приводит к повышению скорости фильтрации жидкой фазы.

Другая картина наблюдается в случае применения желатины, когда увеличение концентрации природного полимера способствует не ускорению, а замедлению фильтрации. Это обусловлено тем, что под влиянием полиэлектролита, во-первых, может происходить пептизация частиц бентонита и, следовательно, закупорка пор более мелкими частицами, во-вторых, – экранизация поверхности частиц полимером. Вследствие этого создаются благоприятные условия для скольжения частиц друг относительно друга и возникновения плотной упаковки, тормозящей прохождения жидкой фазы через слой осадка.

Однако, если бы происходила бы пептизация, объем осадка должен был бы непрерывно уменьшаться, дисперсионная среда была бы мутной, а этого не наблюдается. Отмеченные в опытах уменьшение удельной вязкости по сравнению с исходными растворами желатины подтверждает правильность второго предположения – происходит обволакивание поверхности частиц бентонита полимером.

Таким образом, разработанные нами сополимеры и желатина вступают во взаимодействие с частицами бентонита, что повышает тиксотропность системы. В зависимости от природы полимера это приводит либо к увеличению скольжения, окутанных им бентонитовых частиц друг относительно друга, либо к отструктурированию частиц бентонита.

#### **Литература:**

1. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 1992. – 342 с.
2. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – М. : Бурение, 2005. – 665 с.
3. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. Коллоидная химия. – Ташкент, 1992. – 262 с.

#### **References:**

1. Kovalev A.F., Tubolkin O.S. Drilling and cementing solutions. – M. : Nedra, 1992. – 342 p.
2. Ryazanov Ya.A. Encyclopedia of drilling fluids. – M. : Drilling, 2005. – 665 p.
3. Ahmedov K.S., Rakhimov Kh.R. Colloidal chemistry. – Tashkent, 1992. – 262 p.



УДК 546

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

### STUDY PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERISTIC SOME POLYMERS APPLICABLE IN BORE SOLUTION

**Гаибназаров Суннатилла Баходиржонович**

кандидат технических наук, доцент,  
заместитель декана  
горно-металлургического факультета,  
ТашГТУ им. И. Каримова  
bjd1962@mail.ru

**Gaibnazarov Sunnatilla Bakhodirojonovich**

PhD, Associate Professor,  
Deputy Dean of the Mining  
and Metallurgical Faculty,  
Tashkent State Technical University  
named after I. Karimov  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната.

**Annotation.** In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. Beside water solution copolymer relative viscosity powerfully grows with increase the concentrations; anomaly to viscosity exists already in the field of powerfully diluted solution moreover for copolymer she denominated strong, than for lignin and lignosulphonat.

**Ключевые слова:** полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, тиксотропность, вязкость, плотность.

**Keywords:** polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, tixotroping, viscosity, density.

Поиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в совершенствовании составов буровых растворов. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластов вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов [1–3]. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа применяемых полимеров.

В этом аспекте представляло интерес изучение физико-химических свойств разработанных нами на основе отходов водорастворимых полимеров, которые как нам кажется, могут найти широкое применение в перспективе в приготовлении буровых растворов, в особенности устойчивых к воздействию агрессивных флюидов.

В качестве объекта исследований были применены сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а также некоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, лигносульфонат и др. Продукт реакции сополимеризации отхода процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН представляет собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, со специфическим запахом, их физико-химические характеристики полностью идентифицированы.

Наиболее распространенным методом является определение вязкости растворов полимеров. При изучении вязкости сильно разбавленных растворов было обнаружено, что многие полимеры, начиная с некоторой «критической концентрации» показывают отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. Обычно в этих случаях на кривых появляются экстремумы, причины, возникновения которых заключается в электростатическом отталкивании одноименно заряженных фрагментов макромолекулы. В разбавленных растворах сополимер ионизирован почти полностью, но из-за сравнительно небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости и pH от концентрации растворов сополимеров и природных полимеров показало, что с ростом концентрации сополимера в растворе значение pH изменяется незначительно (табл. 1). Несколько сильнее концентрация отражается на значениях pH лигнина и лигносульфоната, что по-видимому, связано с различной методикой их получения. Характер изменения зависимости вязкости от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе сополимера с акрилонитрильными фрагментами происходит в



области больших концентрации, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс полимеров.

**Таблица 1** – Изменение удельной вязкости и pH растворов полимеров в зависимости от концентрации

№	Концентрация растворов полимеров, %	сополимер		лигнин		лигносульфонат	
		pH	уд. η	pH	уд. η	pH	уд. η
1	0,005	6,0	0,10	7,1	–	–	–
2	0,010	6,0	0,12	7,1	–	–	–
3	0,05	6,1	0,14	7,1	–	–	–
4	0,10	6,1	0,16	7,2	0,1	0,11	0,08
5	0,5	6,2	0,20	7,2	0,11	0,12	0,09
6	1,0	6,4	0,22	7,4	0,12	0,12	0,1

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежеприготовленного сополимера характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимера, система в этом случае является гомогенной. Со временем (в течение 5 час) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем хранении раствора (после 24 часа), возникает второй тип структуры – фибриллярные надмолекулярные образования, благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации функциональных групп и низкой их гидратацией. Старение сополимеров и их растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением pH водных растворов с уменьшением концентрации. Благодаря омылению амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы, степень диссоциации которых во много раз больше, чем амидных групп. Из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных групп  $\text{COO}^-$  – макромолекулы выпрямляются. При этом создаются благоприятные условия для возникновения связей между макромолекулами, что усиливает их взаимную ориентацию и приводит к формированию фибрилл.

При этом было установлено, что нагревание оказывает на процесс структурирования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. Так, при получасовом нагревании при 60 °С 10 %-ного свежеприготовленного раствора сополимера наблюдается такое же ускорение фибриллообразования, как при хранении раствора. Исследование изменение вязкости и pH растворов сополимеров в зависимости от концентрации показало, что они обладают слабощелочной реакцией, возрастающей с повышением содержания сополимера в растворе. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната. Аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Электронно-микроскопическое исследование лигнина и лигносульфоната показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул – глобул и фибрилл. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющихся в зависимости от концентрации раствора природных полимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия для клеобразования. Дальнейшее разбавление приводит к деструкции клея.

При хранении растворов сополимеров происходит упорядочение фибриллярных структурных элементов. Для продуктов 24-часового гидролиза на электронной микрофотографии раствора, видны волокна, состоящие из фибрилл. Появление таких волокнистых структур (выпрямление пучков макромолекул), по-видимому, обусловлено дальнейшим гидролизом амидных групп в щелочной среде, о чем говорилось выше.

В ходе исследования было установлено, что взаимодействие разработанного нами водорастворимого сополимера с дисперсными частицами зависит от многих факторов: концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, засоленности и др. Среди минеральных суспензии систематически и подробно изучены почвенные и глинистые суспензии, завезенные Навбахорского, Риштанского, Чустского месторождений. Так, влияние разработанного нами сополимера по аналогии с полиакриламидом (ПАА) показал, что полимерные препараты вступают во взаимодействие с почвенными частицами, вследствие чего в суспензии возникает структура. pH почвенной суспензии в присутствии этих полимеров не изменяется, что по-видимому, связано с буферным влиянием почвы на изменение концентрации водородных ионов в смеси. Относительная величина объема осадка почвенной суспензии под влиянием синтезированных нами сополимеров изменяет-



ся одинаково. Однако, в случае промышленного полимера ПАА почвенной суспензии больше. Увеличение объема осадка с ростом содержания рассматриваемых полимеров изменяется не симбатно со скоростью фильтрации. Последняя проходит через минимум при концентрации полимера, равной 0,05 %, это может быть связано с тем, что при малых концентрациях сополимера не все частицы агрегируются, оставшиеся частицы закупоривают поры и тем самым уменьшается скорость прохождения жидкости через слой осадка. Когда все частицы связаны, отструктурирование приводит к повышению скорости фильтрации жидкой фазы. Что касается разработанного ВРП, то здесь с увеличением концентрации полимера и объем осадка и скорость фильтрации возрастают. По-видимому, этот сополимер лучше сорбируется почвенными частицами. Это обусловлено тем, что под влиянием полиэлектролита, во-первых, может происходить пептизация почвенных частиц, и, следовательно, закупорка пор более мелкими частицами, во-вторых, экранизация поверхности частиц полимером. Вследствие этого создаются благоприятные условия для скольжения частиц друг относительно друга и возникновение плотной упаковки, тормозящей прохождение жидкой фазы через слой осадка. Однако если бы произошло пептизация, объем осадка должен был бы непрерывно уменьшаться, дисперсионная среда была бы мутной, а этого не наблюдается. Отмеченное в опытах уменьшение удельной вязкости фильтрата почвы по сравнению с исходными растворами лигнина и лигносульфоната подтверждает правильность второго предположения – происходит обволакивание поверхности почвенных частиц полимером. Гранулометрический состав почвы влияет на процесс склеивания микроагрегатов. На фоне хлористого кальция частицы почвы разных размеров образуют наиболее рыхлые осадки в присутствии сополимера.

Методом седиментационного анализа изучалось влияние синтезированного нами сополимера на дисперсность различных минеральных суспензии. Опыты проводили с 0,2 %-ным суспензиями, которым через 24 часа после приготовления добавляли растворы сополимера в соответствующих дозировках. Влияние изучали в кинетике через 5, 10, 15 и т.д. минут. Выявлено, что под влиянием сополимера изменяются степень дисперсности и другие величины, связанные с размерами частиц суспензии. Равновесие устанавливается уже после 5 минутного контакта суспензии с полимером. Независимо от вида минеральной системы радиус наивероятнейших частиц увеличивается, что свидетельствует об агрегировании частиц дисперсной фазы под влиянием полимерной добавки. Агрегирование дисперсной фазы происходит в пределах оптимальной дозировки полимера. Дальнейшее повышение концентрации сополимера способствует увеличению дисперсности и, соответственно, уменьшению величины наивероятнейшего радиуса частиц, что может являться следствием распада сформировавшихся агрегатов под влиянием полиэлектролита и стабилизация частиц суспензии.

Таким образом, структурирование в минеральных суспензиях под влиянием сополимера находится в сложной зависимости от концентрации сополимера. Результаты исследований физико-химических свойств новых сополимеров, а также их влияние на формирование устойчивых к воздействию агрессивных флюидов агрегатов показали, что разработанные нами сополимеры в значительной мере создают благоприятные условия для обеспечения устойчивости стенок скважины. Выявлены основные прикладные, физико-химические и реологические свойства буровых растворов. Практическое применение разработки может решить многие экономические и технологические проблемы отрасли.

#### Литература:

1. Булатов А.И., Магазов Р.Р., Шаманов С.А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения / Сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». – Краснодар, 2014. – С. 92–103.
2. Рязанов А.В. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Недра, 2009. – 641 с.
3. Баранов В.С. Глинистые растворы в бурении. – М. : Гостоптехиздат, 2013. – 210 с.
4. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 2012. – 342 с.

#### References:

1. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. The influence of indicators of the properties of the drilling fluid and their types on the drilling rate / scientific papers of the scientific and technical center LLC Kubangazprom. – Krasnodar, 2014. – P. 92–103.
2. Ryazanov A.V. Encyclopedia of drilling fluids. – M. : Nedra, 2009. – 641 p.
3. Baranov V.S. Clay solutions in drilling. – M. : Gostoptekhizdat, 2013. – 210 p.
4. Kovalev A.F., Tubolkin O.S. Drilling and cementing solutions. – M. : Nedra, 2012. – 342 p.



УДК 665.662

## ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ДРЕНАЖНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

### TECHNOLOGY OF PURIFICATION OF DRAINAGE WATER OF PETROCHEMICAL PRODUCTION

**Ергожин Едил Ергожаевич**

академик НАН РК, доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией ионообменных смол и мембран,  
генеральный директор,  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
ics\_rk@mail.ru

**Чалов Тулеген Каменович**

доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник  
лаборатории ионообменных смол и мембран,  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
chalov.45@mail.ru

**Прятко Елена Юрьевна**

главный технолог,  
ТОО «Мембранные технологии»  
pryatkoelena@mail.ru

**Ковригина Татьяна Васильевна**

кандидат химических наук, ассоциированный профессор,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
ионообменных смол и мембран,  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
kovriginatat@mail.ru

**Мельников Евгений Александрович**

PhD, научный сотрудник  
лаборатории ионообменных смол и мембран,  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
sebas273@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены данные по изготовлению пилотной обратноосмотической установки и проведению ее лабораторных испытаний на дренажной воде ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Показана эффективность предлагаемой технологической схемы очистки дренажной воды от нефтепродуктов, аммонийного азота, взвешенных веществ и других органических и неорганических примесей. На основании проведенных пилотных испытаний разработано техническое задание и предоставлены соответствующие рекомендации по повышению качества очищаемой воды вышеуказанного завода.

**Ключевые слова:** технологическая схема, пилотная обратноосмотическая установка, пробы дренажной воды, лабораторные испытания, жесткость воды, техническое задание, рекомендации по повышению качества воды.

**Ergozhin Edil Ergozhayevich**

Academician of National Academy  
of Sciences of the Republic of Kazakhstan,  
Doctor of chemical sciences, Professor,  
Head of the laboratory  
of ion exchange resins and membranes,  
General Director,  
JSC «A.B. Bekturov Institute  
of Chemical Sciences»  
ics\_rk@mail.ru

**Chalov Tulegen Kamenovich**

Doctor of chemical sciences, Professor,  
chief researcher of the laboratory  
of ion exchange resins and membranes  
JSC «A.B. Bekturov Institute  
of Chemical Sciences»  
chalov.45@mail.ru

**Pryatko Yelena Yuryevna**

Chief technologist,  
LLP «Membrane Technologies»  
pryatkoelena@mail.ru

**Kovrigina Tatyana Vasilyevna**

Candidate of chemical sciences,  
Associated Professor,  
leading researcher of the laboratory  
of ion exchange resins and membranes,  
JSC «A.B. Bekturov Institute  
of Chemical Sciences»  
kovriginatat@mail.ru

**Melnikov Yevgeniy Aleksandrovich**

PhD, researcher of the laboratory  
of ion exchange resins and membranes,  
JSC «A.B. Bekturov Institute  
of Chemical Sciences»  
sebas273@mail.ru

**Annotation.** The article presents data on the manufacture of a pilot reverse osmosis unit and its laboratory tests on drainage water of «Atyrau Refinery» LLP. The efficiency of the proposed technological scheme for purification of drainage water from oil products, ammonium nitrogen, suspended solids and other organic and inorganic impurities is shown. Based on the conducted pilot tests, the technical task has been developed and appropriate recommendations have been provided for improving the quality of the treated water at the above-mentioned plant.

**Keywords:** flow chart, pilot reverse osmosis unit, drainage water samples, laboratory tests, water hardness, technical specifications, recommendations for improving water quality.



## **В**ведение

Ужесточение требований, предъявляемых к охране окружающей среды, выдвигает в качестве приоритетного направления создание локальных систем переработки разных потоков дренажных вод [1, 2]. Они страдают от загрязнений продуктами нефтепереработки, деятельностью предприятий горнодобывающей промышленности, отходов полей фильтрации, шлаконакопителей и отвалов металлургических заводов, свалок, животноводческих комплексов, канализационных стоков населенных пунктов. Из загрязняющих дренажные воды веществ преобладают: нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий, никель, ртуть), сульфаты, хлориды, соединения азота [3–5].

Повышенное внимание к проблемам окружающей среды начинает все больше определять необходимость создания материалов с заданными свойствами и разработки рациональной технологии, позволяющей получать их воспроизводимым способом в значительном количестве. Для этого целесообразно пользоваться системой фундаментальных физико-химических и технологических принципов, основанных на комплексе факторов, которые определяют минимум материальных, энергетических, трудовых затрат с учетом экологической безопасности производства.

Среди мембранных процессов, интенсивно развивающихся в последние годы, особое место занимают баромембранные – обратный осмос, ультра-, микро- и нанофильтрация. Это связано с их универсальностью и широким охватом сферы применения. Для них характерны такие особенности, как малая энергоемкость, простота аппаратного оформления, возможность проведения работ при температуре окружающей среды [6–7].

Наряду с традиционными мембранными технологиями, такими как диализ, электродиализ, обратный осмос, микро- и ультрафильтрация динамично развиваются такие направления как газоразделение, первопорация, нанофильтрация, мембранная абсорбция, мембранная дистилляция, синтезируются новые керамические и трековые мембраны. Широко развиваются и гибридные процессы, в которых сочетаются преимущества мембранных методов разделения (безреагентность, исключение фазовых переходов и применения растворителей, энергосбережение, экологическая чистота, низкие температуры, простота технологического оформления, сравнительно низкая стоимость) с другими известными технологиями для разделения, очистки, концентрирования и обезвреживания жидких и газообразных сред [8–10].

## **Цель**

Разработка технологической схемы очистки дренажных вод ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» (ТОО «АНПЗ») для повторного использования с минимальным сбросом, что позволит улучшить экологию производства и снизить потребление воды.

## **Результаты и их обсуждение**

В результате проведенных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ нами совместно с ТОО «Мембранные технологии» разработана и изготовлена пилотная обратноосмотическая установка производительностью 700 л/ч для проведения испытаний по очистке дренажной воды ТОО «АНПЗ» (рис. 1) [11].



**Рисунок 1** – Общий вид пилотной обратноосмотической установки производительностью 700 л/ч



В процессе лабораторных испытаний были отработаны различные варианты технологической схемы очистки дренажной воды:

- а) с применением реагентов;
- б) безреагентная схема;
- в) двухступенчатая схема очистки с минимальным сбросом.

Для приготовления имитата дренажной воды ТОО «АНПЗ» с установки ЭЛОУ АТ-2 была привезена проба дренажной воды. Химический состав доставленной воды был определен в независимой сертифицированной испытательной лаборатории ТОО РНПИЦ «КАЗЭКОЛОГИЯ» (г. Алматы). Результаты проведенных лабораторных испытаний представлены в таблице. Видно, что обратноосмотическое опреснение дренажных вод позволяет получить воду, соответствующую требованиям, предъявляемым к качеству воды для технических целей на заводе.

**Таблица** – Химический состав дренажной воды до и после очистки

Наименование показателей, ед. изм.	НД на методы испытаний	Содержание веществ в пробах дренажной воды ТОО «АНПЗ»	Содержание веществ после очистки на обратноосмотической установке
Водородный показатель (рН)	ГОСТ 26449.2-85, п. 2	7,34	7,00
Мутность, мг/л	СТ РК ИСО 7027-2007	49,9	0
Кальций, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 18.1	148,30	10,00
Магний, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 12	97,20	6,10
Сухой остаток, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 3	3324,1	321,18
Натрий, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 17.1	622,85	58,57
Калий, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 18.1	12,00	10,30
Хлориды, мг/л	СТ РК 1496-2006	1349,70	115,50
Сульфаты, мг/л	СТ РК 1015-2000	414,90	30,50
Гидрокарбонаты, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 7	219,70	6,10
Азот аммонийный, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 24	6,22	4,73
Нитриты, мг/л	СТ РК 1963-2010	н.о. (<0,003)	0,13
Нитраты, мг/л	СТ РК 7890-3-2006	30,55	0,26
Железо общее, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 16	2,58	н.о. (<0,05)
Фтор, мг/л	ГОСТ 4396-89	0,47	0,08
Кремний, мг/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 22	6,80	1,04
Жесткость общая, мг-экв/л	ГОСТ 26449.1-85, п. 10	15,40	1,00
Окисляемость перман., мгО/л	СТ РК 1498-2006	73,60	10,08
Взвешенные вещества, мг/л	СТ РК 2015-2010	546,0	н.о. (<2)
Нефтепродукты, мг/л	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98	227,05	0,215

Установлено, что применение реагентов (ингибиторов отложения минеральных солей) позволяет уменьшить сброс концентрата до 20 %. Применение двухступенчатой схемы опреснения позволяет еще более снизить потери воды.

Выбрана оптимальная схема очистки и режима эксплуатации и определены эксплуатационные параметры процесса очистки. Проведенные пилотные испытания показали, что опреснение дренажных вод для повторного использования в производственном цикле невозможно без предварительной очистки от взвесей, нефтепродуктов и т.п. Поэтому важное значение приобретает способ предварительной очистки. Нами разработана схема предварительной механической очистки дренажных вод перед опреснением. Данная схема включила в себя предварительное удаление нефтепродуктов и механических взвесей для пилотных испытаний применяли фильтры механической очистки на 130 мкм и 50 мкм, а также засыпные фильтры тонкой очистки и сорбционный фильтр.

Также для предварительной очистки рекомендовано применение флотационных установок, которые предназначены для удаления загрязнений (нефти, жиров, взвешенных веществ и т.п.) из сточных вод в системах очистки на основе метода напорной флотации. Основным преимуществом таких установок является совмещение флотационной и сепарационной камеры в одну с применением эффекта тонкослойного разделения фаз, что при значительном снижении габаритов и стоимости позво-



ляет достичь высокой степени очистки, характерной для многоступенчатых установок. Оригинальная конструкция камеры позволяет сочетать в себе методы флотации и пенной сепарации, что обеспечивает высокое качество очистки сточных вод со значительными входными загрязнениями. Флотационная установка имеет рециркуляционную схему очистки, позволяющую дополнительно повысить степень очистки сточных вод за счет многократного рецикла при проточной работе аппарата.

Для интенсификации процесса очистки также применяют реагентную флотацию. Для ускорения процессов седиментации во флотационные камеры подается коагулянт и флокулянт. Для выравнивания pH дозирующим насосом подается раствор NaOH (при необходимости). Для накопления флотошлама предназначен декантатор, в котором происходит разделение флотошлама на три составляющие: осадок, вода, флотопена. Декантированная вода поступает в голову очистных сооружений, осадок с помощью встроенного шнекового насоса поступает в шламонакопитель для дальнейшей утилизации.

Далее очищенная вода поступает на механические фильтры грубой очистки с рейтингом фильтрации 130 мкм, затем на фильтры тонкой очистки мешочного типа с рейтингом 5 мкм для финишной фильтрации и после этого на обратноосмотическую установку для опреснения. Применение двухступенчатой схемы опреснения позволит увеличить выход очищенной воды до 90 % от исходной дренажной воды.

Разработана технологическая схема очистки дренажных вод (рис. 2), а также технологическая схема очистки речной воды и, после биологической очистки с минимальным сбросом (рис. 3), потери воды составят не более 5 %.

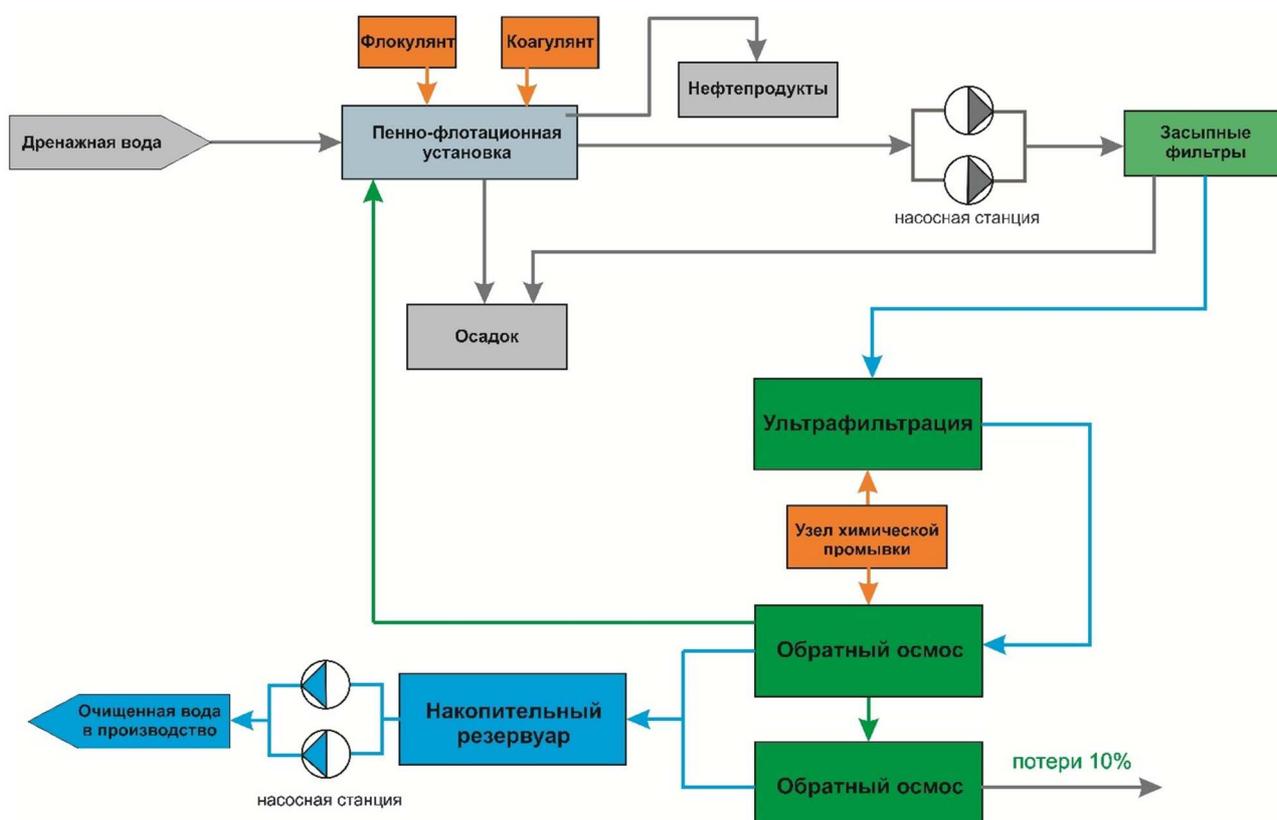


Рисунок 2 – Технологическая схема очистки дренажной воды ТОО «АНПЗ»

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена высокая эффективность обратноосмотического опреснения дренажных вод, которое позволяет получить воду, соответствующую требованиям завода для технических целей. Выбрана оптимальная схема очистки воды, разработаны рекомендации и техническое задание на проектирование промышленной станции очистки дренажных вод ТОО «АНПЗ».

Работа выполнена по гранту Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131439 на тему «Синтез и модификация наноструктурных ионообменных мембран и создание на их основе инновационных систем водоподготовки».

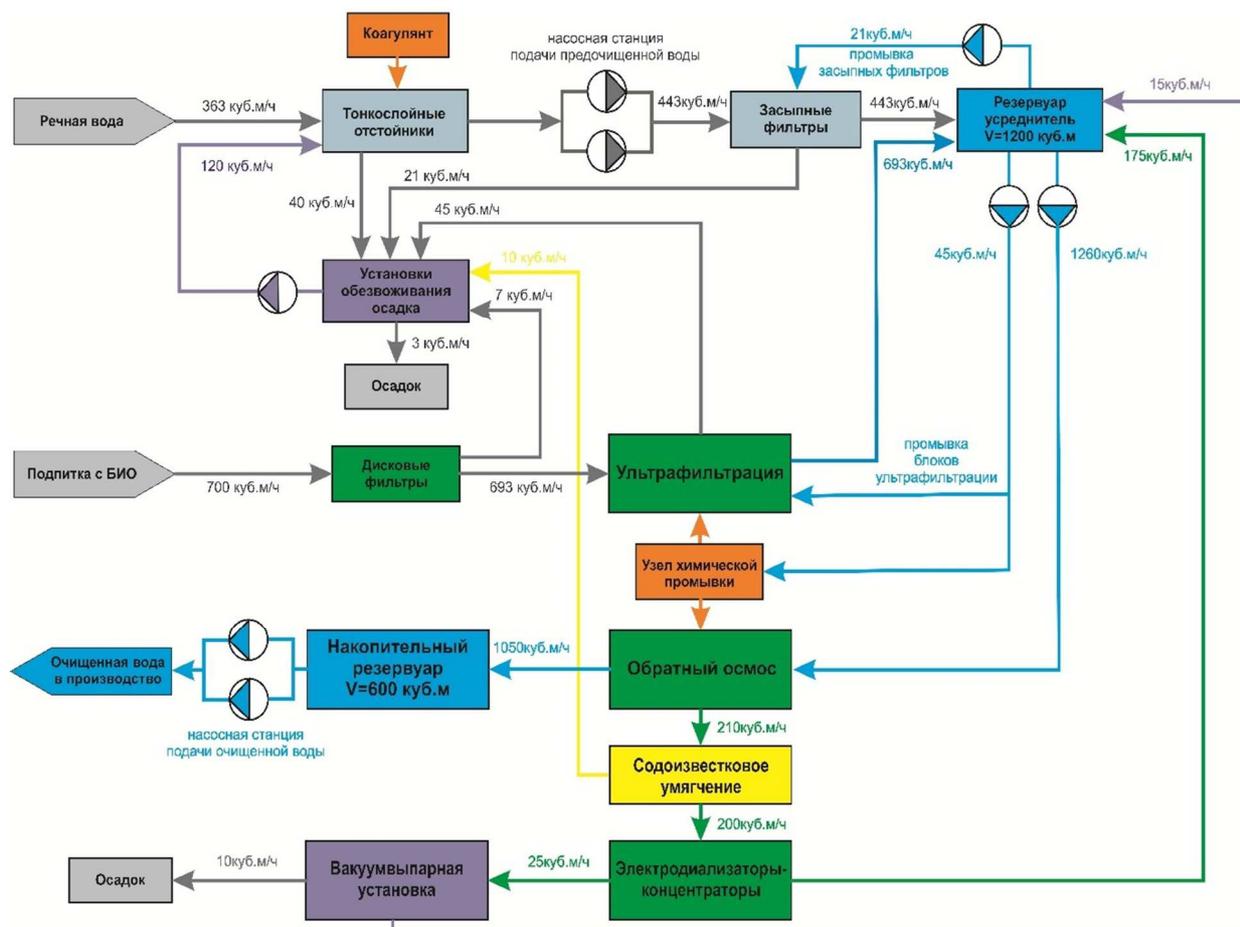


Рисунок 3 – Технологическая схема получения технической воды

**Литература:**

1. Ревво А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий // Известия Уральского государственного горного университета. – 2013. – № 2 (30). – С. 26–30.
2. Гончарук В.В. [и др.]. Предмембранная обработка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29. – № 1. – С. 42–54.
3. Изотов А.А., Ковердяев О.Н., Вершинина О.О. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах // Горный журнал. – 2006. – № 10. – С. 103–106.
4. Гончарук В.В. [и др.]. Наночистота в предочистке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29. – № 2. – С. 182–194.
5. Хохряков А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия // Известия УГГУ. – 2016. – Вып. 4 (44). – С. 35–37.
6. Балакина М.М. Эффективность домембранных методов очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов // Доп. НАН Украины. – 2011. – № 9. – С. 171–179.
7. Пятанова П.А., Адеева Л.Н. Поиск альтернативных источников сорбционных материалов в процессах извлечения эмульгированных нефтепродуктов // Вестник Омского университета. – 2016. – № 1. – С. 44–47.
8. Бейшекеев К.К., Калыбек уулу М. Электродиализ коллекторно-дренажных вод // Известия вузов. – 2014. – № 11. – С. 22–24.
9. Баландина А.Г. [и др.]. Аппаратурное оформление процесса очистки трудноокисляемых сточных вод // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 2. – С. 101–108.
10. Свиноренко С.А., Фадеева И.А. Разработка конструкции и компоновочных решений сорбционных фильтров для очистки дренажных и поверхностных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 37. – С. 203–207.
11. Ергожин Е.Е. [и др.]. Безреагентная очистка сточных вод нефтехимического производства с минимальным сбросом // Вода: химия и экология. – 2018. – № 7-9. – С. 75–83.

**References:**

1. Revvo A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Assessment of the methods of the waste water treatment from the nitrogen compounds for the drainage waters of the mining enterprises // Izvestia, Ural State Mining University. – 2013. – № 2 (30). – P. 26–30.



2. Goncharuk V.V. [et al.]. The subject-membrane treatment of the drainage water of the solid waste landfills // Chemistry and water technology. – 2007. – Т. 29. – № 1. – P. 42–54.
3. Izotov A.A., Koverdyayev O.N., Vershinina O.O. Methods of the drainage water influence reduction on the environment in the mining areas // Mining Journal. – 2006. – № 10. – P. 103–106.
4. Goncharuk V.V. [et al.]. Nanofiltration in the pre-cleaning of the drainage water of the solid waste dumps // Chemistry and water technology. – 2007. – Т. 29. – № 2. – P. 182–194.
5. Khokhryakov A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Investigation of the chemical processes of the drainage water formation by the nitrogen compounds // Izvestia UGGU. – 2016. – Issue. 4 (44). – P. 35–37.
6. Balakina M.M. Efficiency of Membrane Methods of Solid Waste Disposal Drainage Water Treatment // Add. NAS of Ukraine. – 2011. – № 9. – P. 171–179.
7. Pyatanova P.A., Adeeva L.N. Search of alternative sources of sorption materials in the processes of extraction of emulsified oil products // Vestnik of Omsk University. – 2016. – № 1. – P. 44–47.
8. Beishekeev K.K., Kalybek uulu M. Electrodialysis of collector-drainage waters // Izvestia vuzov. – 2014. – № 11. – P. 22–24.
9. Balandina A.G. [et al.]. Equipment design of the process of treatment of hard-to-oxidize waste water // Bashkir Chemical Journal. – 2015. – Т. 22. – № 2. – P. 101–108.
10. Svinarenko S.A., Fadeeva I.A. Development of the design and layout solutions of the sorption filters for the drainage and surface water treatment // Gornyi information-analytical bulletin. – 2017. – № 37. – P. 203–207.
11. Ergozhin E.E. [et al.]. Reagent-free treatment of waste water of petrochemical production with minimum discharge // Water: chemistry and ecology. – 2018. – № 7-9. – P. 75–83.



УДК 66.02: 66.08

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРОЛИЗНОГО ДИСТИЛЛЯТА

### DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF PYROLYSIS DISTILLATE

#### Исмаилов Ойбек Юлибоевич

доктор философии (по техническим наукам),  
старший научный сотрудник лаборатории  
«Процессы и аппараты химической технологии»,  
Институт общей неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан  
ismoilovnmpi@mail.ru

#### Худайбердиев Абсалом Абдурасулович

кандидат технических наук, доцент,  
старший научный сотрудник лаборатории  
«Процессы и аппараты химической технологии»,  
Институт общей неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан  
jarayon@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены результаты расчетов по определению теплофизических свойств пиролизного дистиллята в диапазоне температур 20–250 °С.

**Ключевые слова:** углеводородное сырьё, пиролиз, пиролизный дистиллят, тепловая энергия, теплоёмкость, теплопроводность.

#### Ismailov Oybek Alibaevich

Doctor of philosophy (technical Sciences)  
Senior researcher of the laboratory  
«Processes and devices  
of chemical technology»,  
Institute of General inorganic chemistry  
Academy of Sciences  
of the Republic of Uzbekistan  
ismoilovnmpi@mail.ru

#### Khudaiberdiyev Absalom Abdurasulovich

Candidate of technical Sciences,  
Associate Professor,  
senior researcher of the laboratory  
«Processes and devices  
of chemical technology»,  
Institute of General inorganic chemistry  
Academy of Sciences  
of the Republic of Uzbekistan  
jarayon@mail.ru

**Annotation.** The article presents the results of calculations to determine the thermal properties of pyrolysis distillate in the temperature range 20–250 °C.

**Keywords:** hydrocarbon raw materials, pyrolysis, pyrolysis distillate, thermal energy, heat capacity, thermal conductivity.

Основной целью переработки пиробензинов является получение стабильного высокооктанового бензина или ароматических углеводородов с высокой степенью чистоты. В отношении получения ароматических углеводородов переработку пиролизных конденсатов следует считать вторым, по значимости, направлением после каталитического риформинга.

Ароматические углеводороды из продуктов пиролиза выделяют экстрактивной дистилляцией и экстракцией селективными растворителями. При этом для получения высокочистых продуктов бензины пиролиза предварительно подвергают гидрооблагораживанию, т.е. гидрированию непредельных углеводородов и сероорганических соединений.

Процессы переработки пиролизного дистиллята связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков (подводом или отводом тепла). Организация и ведение этих процессов, а также выполнение технологических расчетов и проектирования нефтезаводской аппаратуры требуют всестороннего изучения тепловых свойств нефтепродуктов и пиролизного дистиллята. К основным тепловым свойствам пиролизного дистиллята относятся его теплоемкость и теплопроводность. Лабораторными методами определение этих свойств пиролизного дистиллята является весьма сложной задачей.

Исходя из этой цели, расчетно-экспериментальным путём определены теплоемкость и коэффициент теплопроводности пиролизного дистиллята в диапазоне температур от 20 до 250 °С. Данный температурный предел охватывает всю область тепловой подготовки пиролизного дистиллята и соответствующих условий эксплуатации промышленных аппаратов.

Для жидких нефтепродуктов, в том числе и для пиролизного дистиллята, теплоемкость определяется как количество тепловой энергии (Дж), затрачиваемой на нагрев 1 кг исследуемой жидкости на 1 К. Значение теплоемкости жидких углеводородов существенно зависит от их химического строения и состава [1].

Для расчета теплоемкости пиролизного дистиллята  $C$  (кДж/кг·К), с учетом его температуры  $T$ , плотности  $\rho_4^{20}$  и химического состава, использовано уравнение [1, 2]:

$$C = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} (1,7182 - 1,5072 \cdot \rho_4^{20}). \quad (1)$$



Обобщенные результаты расчетов по определению теплоемкости пиролизного дистиллята по (1) при 20–250 °С представлены на рисунке 1.

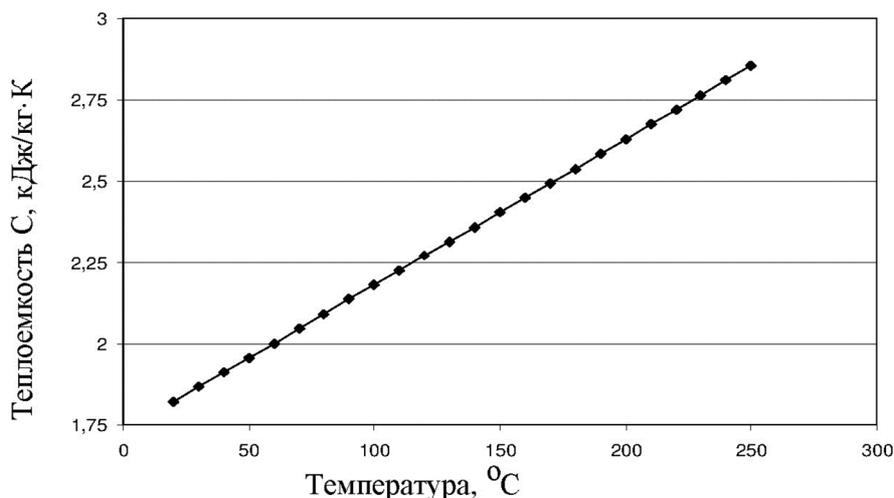


Рисунок 1 – Зависимость теплоемкости пиролизного дистиллята C от температуры t

Из рисунка 1 видно, что повышение температуры процесса от 20 до 250 °С приводит к линейному росту значения теплоемкости пиролизного дистиллята от 1,822 до 2,855 кДж/(кг·К).

Коэффициент теплопроводности пиролизного дистиллята λ зависит от его химического состава, фазового состояния, температуры и давления в аппарате. С повышением температуры значение коэффициента теплопроводности λ большинства жидких нефтепродуктов, в том числе и пиролизного дистиллята, падает.

Для расчета значения коэффициента теплопроводности λ пиролизного дистиллята использована формула Крэга-Смита [2, 3]:

$$\lambda_T = \frac{136,9}{\rho_{25}} [1 - 0,00054 \cdot (T - 273,15)], \text{ Вт/(м·К)}, \quad (2)$$

где ρ<sub>25</sub> – измеренная плотность пиролизного дистиллята при 25 °С.

Результаты расчетов значений коэффициента λ пиролизного дистиллята при температурах 20–250 °С, выполненные по (2), приведены на рисунке 2.

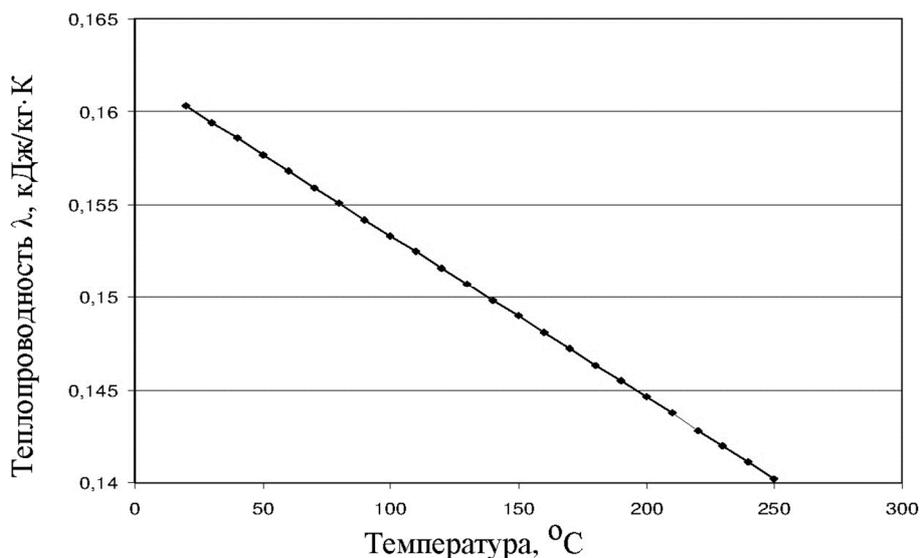


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента теплопроводности пиролизного дистиллята λ от температуры t

Из рисунка 2 видим, что с повышением температуры величина коэффициента теплопроводности λ пиролизного дистиллята снижается по наклонной прямой. Предел такого снижения значения коэффициента λ исследуемого сырья составляет от 0,1778 до 0,1555 Вт/(м·К).



Таким образом, результаты расчета по определению теплофизических свойств пиролизного дистиллята показывают, что в диапазоне температур 20–250 °С численное значение его теплоемкости находится в пределе 1,822–2,855 кДж/(кг·К), а коэффициента теплопроводности – от 0,1778 до 0,1555 (Вт/м·К). Выявлено, что рост температуры процесса в указанном диапазоне приводит к повышению теплоемкости пиролизного дистиллята в 1,56 раза, а ее теплопроводность снижается в 1,14 раза.

Полученные выше данные могут быть использованы при уточненных расчетах каталитических процессов гидрирования и гидроочистки пиролизного дистиллята в технологии получения стабильного высокооктанового автобензина.

#### Литература:

1. Глаголева О.Ф. [и др.]. Технология переработки нефти в 2-х частях / под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – Ч. 1: Первичная переработка нефти. – С. 157.
2. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки : Справочник / Г.Г. Рабинович [и др.]; под ред. Е.Н. Судакова. – М. : Химия, 1979. – 3-е изд., перераб. и доп. – С. 63, 97.
3. Григорьев Б.А., Богатов Г.Ф., Герасимов А.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / под общ. ред. проф. Б.А. Григорьева. – М. : Издательство МЭИ, 1999. – С. 163.

#### References:

1. Glagoleva O.F. [et al.]. Technology of oil refining in 2 parts / under the editorship of O.F. Glagoleva and V.M. Kapustina. – M. : Chemistry, Colossus, 2006. – Part. 1: Primary oil refining. – P. 157.
2. Calculations of the main processes and oil refining apparatuses: Reference book / G.G. Rabinovich [et al.]; under edition of E.N. Sudakova. – M. : Chemistry, 1979. – 3rd edited, revised and added. – P. 63, 97.
3. Grigoriev B.A., Bogatov G.F., Gerasimov A.A. Thermophysical properties of oil, oil products, gas condensates and their fractions / Under the general editorship of Prof., B.A. Grigorieva. – M. : MPEI Publishing House, 1999. – P. 163.



УДК 66.081.6

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО АППАРАТА ТРУБЧАТОГО ТИПА

### USE OF AN ELECTRIC TUBE TYPE BAROMEMBRANE APPARATUS

**Коновалов Дмитрий Николаевич**

аспирант кафедры прикладной геометрии  
и компьютерной графики,  
Тамбовский государственный  
технический университет  
kdn1979dom@mail.ru

**Ковалев Сергей Владимирович**

доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры прикладной геометрии  
и компьютерной графики,  
Тамбовский государственный  
технический университет  
sseedd@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлена перспективная конструкция аппарата для электробаромембранного разделения растворов, находящая применение в химических, машиностроительных (гальванических) и агрохимических производствах. При использовании разработанной конструкции аппарата можно увеличить производительность процесса разделения растворов.

**Ключевые слова:** разделение, раствор, аппарат.

**Konovalov Dmitry Nikolaevich**

PhD student at the Department  
of Applied Geometry  
and computer graphics,  
Tambov State technical university  
kdn1979dom@mail.ru

**Kovalev Sergey Vladimirovich**

Doctor of Engineering, Associate Professor,  
Professor of Applied Geometry  
and computer graphics,  
Tambov State technical university  
sseedd@mail.ru

**Annotation.** The work presents a promising design of the apparatus for electric baromembrane separation of solutions, which is used in chemical, engineering (galvanic) and agrochemical industries. When using the developed design of the device it is possible to increase the productivity of solution separation process.

**Keywords:** Separation, solution, machine.

Использование процессов очистки сточных вод и технологических растворов химических, машиностроительных (гальванических) и агрохимических производств требует применения перспективных конструкций аппаратов, так как появляются новые технологии получения заданных в промышленности продуктов и полупродуктов. Например, применение электробаромембранных процессов основано на ионном механизме разделения растворенных веществ, что является актуальной задачей для исследуемых отраслей промышленности.

Статический принцип конструирования базировался на следующих элементах электробаромембранного аппарата трубчатого типа (рис. 1), который состоит из корпуса с торцевыми и ответными фланцами 2, 1, трубных решеток 3, прижимных решеток 5, 6, являющихся монополярными электродами – анодом и катодом, прианодных и прикатодных мембран 27, 28 и 29, 30 соответственно, сборников прианодного и прикатодного пермеата 7, 8, клемм устройства для подвода электрического тока 9, штуцеров ввода исходного раствора 10, 21 и вывода ретентата 11, 22, прианодного и прикатодного пермеата 12, 13 соответственно, прокладок 14, болтов, гаек и шайб 16, 17, 18, кольцевых прокладок 19, сетки-турбулизатора 20, трубок 25, 26.

Торцевые фланцы 2 выполнены в виде плоских круглых крышек, с внешней стороны которых в центре имеются сквозные отверстия с резьбой, в которую вкручены клеммы устройства для подвода электрического тока 9, касающиеся прижимных решеток 5, 6 являющихся монополярными электродами – анодом и катодом, которые уплотнены по краю окружности через уплотнительные прокладки 15 по посадочной поверхности типа «шип-паз» с трубными решетками 3.

Между трубными решетками 3 и прижимными решетками 5, 6 имеется зазор шириной 7 мм, образующий сборники прианодного и прикатодного пермеата 7, 8, соединенные с каналами прианодного и прикатодного пермеата 23, 24, расположенными в сечении аппарата под углами  $3\pi/2$  к горизонтальной оси и совпадающими с отверстиями в штуцерах вывода прианодного и прикатодного пермеата 12, 13, вкрученных на резьбе в прижимные решетки 5, 6 соответственно.

Цилиндрический корпус с ответными фланцами 1 соединен через прокладку 14 с трубной решеткой по посадочной поверхности типа «шип-паз».

В трубных решетках 3 имеются сквозные и несквозные отверстия под трубки 25 с расположенными снаружи прианодными и прикатодными мембранами 27, 29.

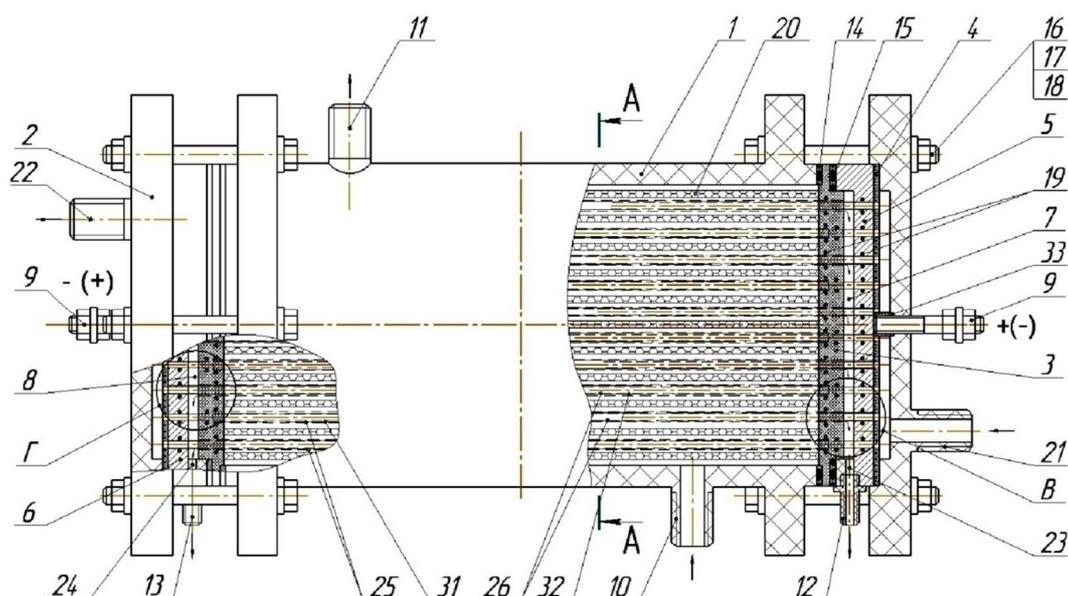


Рисунок 1 – Электробаромембранный аппарат трубчатого типа

Уплотнение трубок 25 с трубными решетками 3 произведено через кольцевые прокладки 19.

Трубки 25 с прианодными и прикатодными мембранами 27, 29 соответственно с одного и другого конца доходят по толщине трубных решеток 3 до их края и середины и до их середины и края, соответственно.

Штуцеры ввода исходного раствора 10 и вывода ретентата 11 в сечении аппарата расположены под углами  $3\pi/2$  и  $\pi/2$  к горизонтальной оси, соответственно, а по длине образующих цилиндрического корпуса штуцеры расположены на расстоянии 50 мм от посадочной поверхности типа «шип-паз» через прокладку 14 с трубной решеткой 3.

Сетка-турбулизатор 20 выполнена в виде набора прямоугольных элементов плетеной сетки, соединенных между собой под углом 90 градусов так, что в свободном пространстве в сечении данного соединения образованы прямоугольники, в центре которых проходят трубки 25 с прианодными и прикатодными мембранами 27, 29.

Уплотнение трубных решеток 3 через уплотнительные прокладки 15 и прокладки 14 с прижимными решетками 5, 6 и цилиндрическим корпусом с ответными фланцами 1 осуществлено при помощи затяжки торцевых фланцев 2 и цилиндрического корпуса с ответными фланцами 1 и при помощи болтов, гаек и шайб 16, 17, 18, которые расположены на торцевых фланцах 2 в их сечении под углами к горизонтальной оси 0,  $\pi/3$ ,  $2\pi/3$ ,  $\pi$ ,  $4\pi/3$  и  $5\pi/3$  соответственно и расположены от края торцевых фланцев на расстоянии 15 мм.

На торцевых фланцах 2 в их сечении под углами к горизонтальной оси  $2\pi/3$ ,  $\pi/2$ , с внешней стороны, также имеются сквозные отверстия с резьбой, в которую вкручены штуцер ввода исходного раствора 21 и штуцер вывода ретентата 22 соответственно, которые расположены от края торцевых фланцев 2 на расстоянии 45 мм.

Каналы для ввода исходного раствора и вывода ретентата также образованы в пространстве между торцевыми фланцами 2, диэлектрическими втулками 33 и прокладками 4, причем прокладки 4 снабжены восемьдесятю восемью отверстиями, как и в трубных решетках 3 и прижимных решетках 5, 6, являющихся монополярными электродами – анодом и катодом соответственно.

Все отверстия прокладок 4 соосно совпадают с отверстиями трубок 26, внутри которых размещены прианодная и прикатодная мембраны 28, 30, а снаружи прианодная, прикатодная дренажные сетки 32, 31, которые в шахматном порядке, только с одной из торцевых поверхностей, соединены с прижимными решетками 5, 6 соответственно и зафиксированы в них при помощи кольцевых прокладок 19.

Увеличение площади разделения растворов достигается за счет того, что прианодные и прикатодные мембраны размещенные на трубках 25 дополнительно размещены и на трубках 26 соответственно, что, как следствие, увеличивает производительность и качество разделения растворов по сравнению с аппаратом прототипом.

Снижение материалоемкости на единицу объема аппарата по сравнению с аппаратом прототипом достигается за счет того, что вместо шупов правых и левых цилиндрических, выполненных из целиковых прутков, прианодные и прикатодные дренажные сетки 32, 31 выполнены мешьюшей массой.

На разработанной конструкции электробаромембранного аппарата трубчатого типа без наложения электрического поля можно проводить баромембранные процессы, например микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос при разделении растворов химических, машиностроительных и пищевых производств.



УДК 504.064:543

## ВЛИЯНИЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ПОЧВУ И СПОСОБЫ ЕЕ РЕКУЛЬТИВАЦИИ

### INFLUENCE OF OIL POLLUTION ON SOILS AND METHODS OF THEIR REMEDIATION

**Кочетова Жанна Юрьевна**

кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры физики и химии,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

**Кравченко Андрей Альбертович**

кандидат технических наук, доцент,  
начальник кафедры эксплуатации и ремонта средств  
аэродромно-технического обеспечения полетов,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

**Верхов Сергей Владимирович**

курсант,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»  
zk\_vva@mail.ru

**Аннотация.** В связи с серьезными проблемами нефтяного загрязнения почв, возникающего при геологоразведочных и опытно-конструкторских работах, в статье рассмотрены составы и свойства нефтяных загрязнений, исследованы некоторые методы восстановления нефтезагрязненных почв, сопоставлены и проанализированы преимущества и недостатки различных технологий. В соответствии с данными предыдущих исследований и существующими проблемами, сделан прогноз развития методов физико-химической реабилитации почв, их комплексного применения с методами био- и фиторемедиации.

**Ключевые слова:** нефтяное загрязнение, почва, загрязнения, рекультивационные технологии.

**Kochetova Zhanna Jurievna**

PhD, Associate Professor  
of physics and chemistry,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»

**Kravchenko Andrey Albertovich**

PhD, Head of the Department  
of operation and repair of airfield  
and technical support of flights,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»

**Verhov Sergey Vladimirovich**

Cadet,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»  
zk\_vva@mail.ru

**Annotation.** In connection with the serious problems of oil pollution of soils arising from exploration and development work, the article discusses the composition and properties of oil pollution, investigated some methods of recovery of oil-contaminated soils, compared and analyzed the advantages and disadvantages of various technologies. In accordance with the data of previous studies and existing problems, the forecast of development of methods of physical and chemical rehabilitation of soils, their complex application with the methods of bio- and phytoremediation.

**Keywords:** oil pollution, soil, pollution, remediation technologies.

По прогнозам, с повышением уровня индустриализации и урбанизации во всем мире спрос на нефтепродукты будет непрерывно расти [1]. В Российской Федерации сложилось шесть нефтегазоносных районов: Западно-Сибирский, Тимано-Печорский, Волго-Уральский, Северо-Кавказский, Восточно-Сибирский, Тихоокеанский. Разведанный запас нефти в России составляет 14 млрд тонн. Если учитывать сланцевую нефть и углеводороды из битуминозного песка, то запас российской нефти достигает 100 млрд тонн, что составляет 31 % от мировых [2].

В процессе разведки, разработки, сбора, переработки, хранения и реализации нефти неправильная эксплуатация и техническое обслуживание оборудования приводят к разливам и выбросам нефтеуглеводородов (НУВ) [3]. По оценке экс-министра природных ресурсов и экологии С.Е. Донского, для модернизации промышленной сети нефтепроводов нефтяным компаниям необходимо вложить около 25 % от своей чистой прибыли [4]. Можно выделить две основные причины, вследствие которых ситуация с нефтяными разливами не меняется: 1) законодательство имеет ряд пробелов, которые часто позволяют или способствуют уходу нефтяных компаний от ответственности; 2) частая неэффективность или бездействие государственных контрольно-надзорных органов.



Нефть – сложная смесь углеводородов (насыщенных и ароматических) и неуглеводородных соединений. Насыщенные УВ имеют низкую химическую активность из-за прочных одинарных С-Н и С-С связей. Температуры кипения насыщенных УВ относительно низки, поэтому они постепенно исчезают из почвы путем фотосинтеза и испарения. Молекулярные структуры ароматических УВ сложны, их более высокие температуры кипения затрудняют удаление ароматических соединений из почвы. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – типичные стойкие органические соединения, которые широко распространены в различных экологических системах. Из них 16 были включены Управлением по охране окружающей среды США и ЕС в список приоритетных загрязняющих веществ, наносящих значительный вред природной среде.

К неуглеводородной группе относят соединения: кислородсодержащие (насыщенные, ненасыщенные, ароматические кислоты, эфиры и др.); серосодержащие (меркаптаны, сероводород, моно- и диоксиды серы, производные тиофена и др.); азотсодержащие (азотистые основания и нейтральные азотистые соединения); смолы и асфальтены (полициклические или нафтеновые ароматические ядра); металлоорганические. Неуглеводородные соединения нефти нерастворимы в воде, температуры их плавления и кипения высоки, поэтому они трудно извлекаются из почвы, что приводит к ее загрязнению и изменению свойств. Остаточный состав нефтезагрязнителей почвы главным образом представлен полициклическими ароматическими УВ и неуглеводородными соединениями. В состав неуглеводородных соединений включено небольшое количество (на уровне ppb) тяжелых металлов, таких как ванадий и никель. Сырая нефть, пластовые и сточные промышленные воды содержат также  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  (в сточных водах до  $10^3\text{--}14 \times 10^4$  мг/дм<sup>3</sup>), что вызывает засоление почвы. По мнению Н.П. Солнцева, воздействие минерализованных вод на почвы более сильно, чем влияние нефти и нефтепродуктов [5].

Нефть из-за малой плотности, высокой вязкости и низкой эмульгирующей способности легко впитывается в почву, снижая ее проницаемость и пористость. Из-за высокого содержания в нефти углерода и незначительного – азота, изменяется состав и структура органического вещества почвы, С-Н- и С-Р-баланс, солесодержание, кислотность, потенциал и электропроводность. В чистой почве микроорганизмы, способные противостоять нефтяному загрязнению, не развиваются, но при разливах нефти для адаптации к среде они вырабатывают определенную ферментную систему и постепенно формировать доминирующую популяцию с симбиотическим или синергетическим эффектом. Ряд исследований показал, что УВ-загрязнение изменяет микробную популяцию, состав, структуру сообщества и ферментную систему в почве [3].

Нефтезагрязнение почвы препятствует нормальному росту сельскохозяйственных культур, снижает скорость прорастания семян, устойчивость растений к вредителям и болезням. Полициклические ароматические УВ оказывают канцерогенное, мутагенное, тератогенное и другие токсические эффекты. Они попадают в тела людей и животных через органы дыхания, кожу и пищу, нарушая в большей степени нормальную функцию печени и почек. Наконец, нефтяные загрязнители в почве влияют не только на педосферу, но и на воздушную и водную среды [3].

В последние годы проводятся многочисленные исследования по восстановлению нефтезагрязненных почв. К методам ликвидации последствий нефтяных загрязнений относятся: механические, физико-химические, биологические. Механические способы – откачка нефти в емкости, удаление и замена почвы – малоэффективны, так как не обеспечивают требуемую степень очистки почв при просачивании нефтезагрязнений, поэтому их применяют только для свежих разливов [6]. Традиционные физико-химические методы, включающие сжигание, промывку с поверхностно-активными веществами или растворителями, термическую десорбцию, химическое окисление, направлены на изменение свойств почвы с последующим контролем уровня загрязняющих веществ. Эти методы более эффективны, чем механические, однако являются не безопасными для окружающей среды вследствие вторичного загрязнения почв [7]. Для их осуществления требуются химические реагенты, специальное оборудование, они являются дорогостоящими и не приемлемы для ликвидации загрязнений на обширных территориях. Чаще применяют сорбционные методы, основанные на поглощении загрязняющего вещества пористой структурой сорбента (торф, сапропели, отходы переработки сельскохозяйственных культур и др.). Отработавший сорбент затем либо извлекается для дальнейшей утилизации, либо остается в почве, нарушая ее экосистему.

Технология биоремедиации имеет много преимуществ перед выше перечисленными, в том числе она экономична, проста, экологически мало опасна, высоко эффективна при извлечении из почв некоторых поллютантов. В зависимости от типа организма, технологию биоремедиации в целом можно разделить на три типа: микробная рекультивация, фиторемедиация и растительно-микробная технология.

В настоящее время известно более 200 видов микроорганизмов, способных разлагать нефтяные загрязнители. В зависимости от источника микроорганизмов, их разделяют на аборигенные, чужеродные и генно-инженерные бактерии. Из этих трех типов аборигенные микроорганизмы наилучшим образом способны адаптироваться к загрязнению нефтью и сохранять высокую активность к де-



градации нефтезагрязнителей, поэтому они наиболее широко применяются в микробной ремедиации. Однако, количества аборигенных микроорганизмов не достаточно для удовлетворительной степени очистки почв при разливах нефти. Поэтому на практике эти виды бактерий предварительно выделяют из загрязненной почвы, проводят биостимуляцию образцов естественной микрофлоры в лабораторных или промышленных условиях, а затем «активизированную» микрофлору вносят в загрязненный объект одновременно с необходимыми добавками, повышающими эффективность утилизации загрязнителя.

Фиторемедиация – это устранение остатков нефти путем высева нефтестойких трав (клевер ползучий, щавель, осока и др.), активизирующих почвенную микрофлору. Метод основан на образовании сложной системы, включающей растения, микроорганизмы, элементы окружающей среды, и является окончательной стадией рекультивации загрязненных почв. Фиторемедиацию сравнивают с мощным «живым очистителем», состоящим из «солнечных батарей» и «водяных насосов», «реакторов» и «микробных преобразователей», «почвенных фильтров» [8]. Основные механизмы очищения почвы от нефтяного загрязнения: абсорбция НУВ корнями или адсорбция в прикорневой зоне, накопление их в растениях или в прикорневой зоне; разрушение поллютантов внутри растений или под действием корневых выделений, которые стимулируют микробную деятельность в зоне корня и усиливают биологическое преобразование. Растения способны также выкачивать из почвы НУВ вместе с водой при поддержании своего водного баланса. Эта способность может применяться для очистки почвы, но является полумерой, так как загрязняющие вещества выводятся в атмосферу в процессе транспирации.

Растения в процессе фотосинтеза аккумулирует солнечную энергию в углеводах (сахарах). До 20 % запасенной энергии тратится растением на синтез и выделение сахаров, спиртов, органических кислот в прикорневую зону, что способствует развитию микроорганизмов. Непосредственно рядом с поверхностью корней в 1 см<sup>3</sup> содержится более 100 млрд. микроорганизмов, а на расстоянии 10 см их количество уменьшается в 5–7 раз. Комбинированная система микробов и растений повышает эффективность удаления нефтяных загрязняющих веществ в почве.

Как было отмечено выше, биоремедиация имеет много преимуществ, однако при практическом применении она сильно зависима от естественных условий окружающей среды, вида нефтяного загрязнителя и типа почвы, масштабов разлива. Кроме того, микробы не могут деградировать все нефтезагрязняющие вещества в почве. Сложность состава нефти и нефтепродуктов, включающих тяжелые металлы; тугоплавкие ПАУ, коллоиды, смолы и асфальтены; нерастворимые металлические соединения, значительно усложняют рекультивацию почв.

Таким образом, для восстановления нефтезагрязненных почв необходим комплексный подход. В настоящее время применяют главным образом физико-химические методы регенерации почв (термическая обработка, выщелачивание) для быстрой обработки даже широкомасштабных загрязнений. Некоторые другие технологии обработки, более экономичные, экспрессные и экологичные, применяются мало вследствие недостаточной изученности процессов трансформации нефтезагрязнений в естественных условиях. Технология биоремедиации, несомненно, достигла определенных успехов. Установлено, что индигенные микроорганизмы могут обеспечить высокую эффективность разложения НУВ, но их деятельность в значительной мере зависит от условий естественной окружающей среды. Поэтому вопрос выделения и культивирования эффективных in-situ биоразлагающих микроорганизмов остается актуальным. Что касается использования фиторемедиации, то сложный состав нефтяных загрязняющих веществ, включающий в своем остатке высокомолекулярные ПАУ и неуглеводородные соединения, не исключает засоление почв и загрязнение ее тяжелыми металлами. Эффективное применение метода фиторемедиации возможно только в совокупности с физико-химическими методами и при правильном выборе видового состава растений, оптимально подходящих для устранения данного типа загрязнения и соответствующих почвенно-климатическим условиям; при разработке оптимальной схемы посадки и проведении необходимых агротехнических мероприятий.

### Литература:

1. Спрос на нефть : учебник Форекс. – URL : <http://enc.fxeuroclub.com/> (дата обращения 09.01.2019).
2. Месторождения нефти и газа в России // География. – URL : <https://geographyofrussia.com/mestorozhdeniya-nefti-i-gaza-rossii/> (дата обращения 09.01.2019).
3. Кочетова Ж.Ю. Экомониторинг нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды. – Воронеж : ВУНЦ ВВС ВВА, 2016. – 204 с.
4. Доклад министра природных ресурсов и экологии РФ С.Е. Донского на заседании комиссии по вопросам стратегии развития топливно-энергетического комплекса и экологической безопасности. – 25.02.2014. – URL : <http://www.mnr.gov.ru/mnr/minister/statement/detail.php?ID=133886&print=Y> (дата обращения 09.01.2019).
5. Герасимова М.И., Строгонова М.Н. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. – М. : Изд-во Ойкумена, 2003. – 270 с.



6. Надеин А.Ф. Очистка воды и почвы от нефтезагрязнений // Экология и промышленность России. – 2001. – С. 24–26.
7. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. – М. : МАИК «Наука / Интерпериодика», 2001. – 365 с.
8. Wang J., Zhang Z.J. The rhizosphere effect in phytoremediation of the petroleum polluted soil // Journal of Petrochemical Universities. – 2008. – 21 (2). – P. 36–40.

**References:**

1. Demand for oil // Forex Tutorial. – URL : <http://enc.fxeuroclub.com/> (accessed 09.01.2019).
2. Oil and gas fields in Russia // Geography. – URL : <https://geogra-phyofrussia.com/mestorozhdeniya-nefti-i-gaza-rossii/> (accessed 09.01.2019).
3. Kochetova Zh.Yu. Environmental Monitoring of oil and petroleum products in environmental objects. – Voronezh, 2016. – 204 p.
4. Report of the Minister of natural resources and environment Of the Russian Federation S.E. Donskoy at a meeting of the Commission on the development strategy of the fuel and energy complex and environmental safety. – 25.02.2014. – URL : <http://www.mnr.gov.ru/mnr/minister/statement/detail.php?ID=133886&print=g> (accessed 09.01.2019).
5. Gerasimova M.I., Strogonova M.N. Anthropogenic soils: Genesis, geography, recultivation. – М. : Publishing house of oikumen, 2003. – 270 p.
6. Nadezhda A.F. Water and soil Purification from oil pollution // Ecology and industry of Russia. – 2001. – P. 24–26.
7. Korolev V.A. Cleaning of soil from pollution. – М. : МАИК «Наука / Interperiodica», 2001. – 365 p.
8. Wang J., Zhang Z.J. The rhizosphere effect in phytoremediation of the petroleum polluted soil // Journal of Petrochemical Universities. – 2008. – 21 (2). – P. 36–40.



УДК [504.064]:543

## ТОПЛИВНЫЕ ЛИНЗЫ И СПОСОБ ИХ ОКОНТУРИВАНИЯ

### FUEL LENSES AND METHOD OF THEIR CONTOURING

**Кочетова Жанна Юрьевна**

кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры физики и химии,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

**Внукова Светлана Владимировна**

кандидат физико-математических наук,  
старший преподаватель кафедры физики и химии,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

**Базарский Олег Владимирович**

доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры физики и химии,  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»  
zk\_vva@mail.ru

**Аннотация.** Миграция нефтяных углеводородов в грунтах зоны аэрации приводит к образованию линз. При фильтрации углеводородов в обводненную грунтовую толщу формируется ореол загрязнения, значительно превышающий исходный объем поступающих загрязнителей. В настоящее время существуют проблемы по реальной оценке масштабов загрязнения и оконтуривания топливных линз. Для быстрой оценки концентрации нефтепродуктов в почвах на различной глубине предложен датчик бензина, работающий по принципу пьезокварцевого микровзвешивания.

**Ключевые слова:** топливная линза, бензин, загрязнение, грунты, оконтуривание, пьезокварцевое микровзвешивание.

**Kochetova Zhanna Jurievna**

PhD, Associate Professor  
of physics and chemistry,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»

**Vnukova Svetlana Vladimirovna**

PhD, Senior lecturer of physics  
and chemistry,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»

**Bazarsky Oleg Vladimirovich**

Doctor of Sc., Professor,  
Professor of physics and chemistry,  
Military educational  
and scientific center air force  
«N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin  
Air Force Academy»  
zk\_vva@mail.ru

**Annotation.** Migration of petroleum hydrocarbons in the soils of the aeration zone leads to the formation of fuel lenses. When hydrocarbons are filtered into the watered soil, an aura of pollution is formed, which significantly exceeds the initial volume of incoming pollutants. Currently, there are problems in the real assessment of the scale of pollution and contouring of fuel lenses. To quickly assess the concentration of petroleum products in soils at different depths, a gasoline sensor operating on the principle of piezo-quartz microweighing is proposed.

**Keywords:** oil products lens, gasoline, pollution, soils, lens contour, piezoquartz microweighing.

Увеличение количества транспорта, автозаправочных станций, нефтеперерабатывающих заводов, баз хранения топлива негативно отражается на окружающей среде. Нефтепродукты при аварийных разливах, а также в штатном режиме работы предприятий и нефтепродуктопроводов из-за испарения и смыва дождевой водой, попадают в почвы и грунты. В результате фильтрации нефтепродуктов образуются топливные линзы, которые представляют собой концентрированную смесь углеводородов с низкой плотностью в локальной зоне углеводородного насыщения грунтов, расположенной над грунтовыми водами. Топливные линзы легче образуются в грунтах с невысокой водопроницаемостью. Их мощность зависит в первую очередь от гидрогеологических условий, длительности и интенсивности поступления нефтяных загрязнителей. Она может изменяться от нескольких см до нескольких метров, причем максимальные значения мощности сосредоточены в центре линзы и убывают к ее краям. Площадь линз может достигать сотен гектаров [1]. Известно несколько схем миграции нефтеуглеводородов в подземных водах, отличающихся количеством выделяемых зон, в которых углеводороды находятся в различном фазовом состоянии [2]. На рисунке 1 представлена наиболее распространенная схема, предложенная профессором Б.В. Боровским в 1997 г., с пятью зонами скопления углеводородов. Особенности распределения углеводородов по зонам во многом зависят от строения и свойств грунтов зоны аэрации.

При повышении уровня грунтовых вод происходит их взаимодействие с грунтовой толщей зоны аэрации, что может вызвать первичное или дополнительное загрязнение нефтяными веществами



различных форм грунтовых вод. В случае уже существующего загрязнения грунтовых вод может происходить увеличение степени поражения зоны аэрации, в том числе с выходом на поверхность нефтеуглеводородов в местах с пониженным рельефом (подвалы, подземные инженерные коммуникации, естественные понижения рельефа). При понижении уровня грунтовых вод часть углеводородов в различных формах удерживается в грунтах под действием химических и физико-химических процессов, что приводит к формированию вторичного источника загрязнения вод.



Рисунок 1 – Схема распределения форм нефтяных углеводородов при их фильтрации в грунте

При изучении распределения углеводородов, нельзя не отметить и высокую роль биодegradации в трансформации углеводородов, которая идет в основном в растворимой фазе, в том числе сорбированной на углеродном скелете. Таким образом, высокая динамичность образующихся топливных линз, зависящая от многих параметров, затрудняет прогнозную оценку ее геометрии и масштабов. Основным источником информации о подземных скоплениях углеводородов являются скважины. Однако, и эта информация зачастую оказывается искаженной, что при бурении скважин в пределах насыщенной зоны может быть связано с нисходящими перетоками по скважинам жидких скоплений углеводородов. Наиболее полезные данные получают в процессе бурения скважин и одновременном отборе образцов грунтов и флюидов.

Пробы грунта анализируют в специализированных лабораториях с применением дорогостоящего оборудования (спектрометры, хроматографы), позволяющего не только количественно определять содержание углеводородов в каждом исследуемом пласте грунта, но и устанавливать их качественный состав. При рутинном геоэкологическом мониторинге большого числа проб такой подход считается не целесообразным и не оправданным по своим затратам. Более перспективны в этом плане методы скважинной геофизики, в том числе, измерение диэлектрической проницаемости нефтезагрязненных почв, сенсорные методы анализа [1–3].

Для оконтуривания линзы, сформировавшейся на территории предприятия «Красное Знамя» (г. Воронеж), был разработан датчик бензина на основе пьезокварцевого резонатора, модифицированного углеродными нанотрубками [3]. Принцип действия датчика основан на явлении обратного пьезоэффекта: изменение собственной частоты колебаний пьезокварцевой пластины АТ-среза при экспонировании ее в парах определяемого компонента обратно пропорционально массе адсорбированного компонента на пленочном сорбционном покрытии пластины:

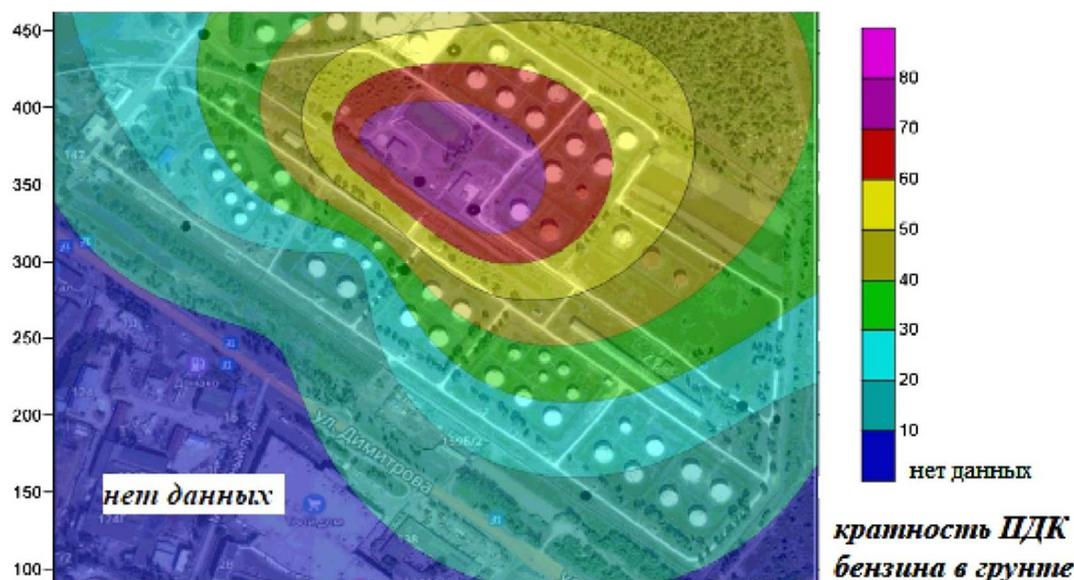
$$\Delta F = - K \cdot m,$$

где  $\Delta F$  – изменение частоты колебаний пьезокварцевой пластины (Гц);  $K$  – константа, зависящая от заводских параметров пьезокварцевого резонатора (собственная частота колебаний пластины, ее диаметр, материал изготовления электродов и др.),  $m$  – масса адсорбата.

Для повышения селективности датчика на тензочувствительную область пластины наносят тонкий слой сорбционного покрытия, проявляющего сорбционное сродство к определяемому компоненту или группе родственных соединений. Для определения углеводородов в различных объектах среды нами ранее было предложено использовать многослойные углеродные нанотрубки – универсальный сорбент с разветвленной поверхностью, характеризующийся высокой сорбционной емкостью к углеводородам, устойчивостью к агрессивным парам нефтяного топлива и хорошими десорбционными свойствами в естественных условиях (без нагревания и продувания воздухом) [3]. Для определения концентрации бензина в грунтах предварительно в лабораторных условиях построен градуировочный график, описываемый зависимостью:  $\Delta F = 162,5C - 180$  ( $C$  – концентрация бензина в грунте).



Предприятие хранения нефтепродуктов работает с 1938 г. Железнодорожная эстакада введена в действие в 1951 г. Загрязнению бензином подвержены почвы и грунты зоны аэрации, грунтовые воды четвертичного водоносного горизонта. С помощью датчика в полевых условиях было установлено, что концентрация бензина в грунтах в наблюдательных скважинах превышает предельно допустимую в десятки раз. Главным очагом загрязнения является линза условно чистого нефтепродукта (ядро) на участке сливо-наливной эстакады, где нормативы по содержанию бензина в грунте на глубине 9–12 м превышены в 75–80 раз. Результаты исследования представлены на рисунке 2; в пограничных случаях они совпадают с результатами, полученными в 2000-ом г. Бокаревым Д.В. в лабораторных условиях [4].



**Рисунок 2** – Карта загрязнения грунтов бензином на территории предприятия «Красное знамя»

По результатам экспресс-мониторинга содержания бензина в грунтах на предельной глубине скважин в полевых условиях с применением разработанного датчика построена карта загрязнения в программе Surfer. Геометрия изолиний максимального загрязнения грунтов ( $\approx 80$  ПДК) позволяет оценить масштабы ядра линзы, ее площадь. Систематический мониторинг загрязнения грунтов с применением экономичного датчика позволит изучать динамику изменения геоэкологической ситуации и своевременно предотвращать развитие чрезвычайной ситуации.

#### Литература:

1. Кочетова Ж.Ю., Бзарский О.В., Маслова Н.В. Мониторинг содержания нефтепродуктов и азота в грунтах экологически опасного объекта и прилегающих к нему территорий // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 10. – С. 83–89.
2. Королев В.А. Мониторинг геологической среды. – М. : Издательство Московского университета, 1995. – 272 с.
3. Кочетова Ж.Ю., Кучменко Т.А., Базарский О.В. Экспресс-оценка загрязнения грунтов керосином по сигналам пьезосенсора на основе многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Московского университета. – 2017. – Серия 2: Химия. – Т. 58. – № 1. – С. 28–35.
4. Бокарев Д.В. Экологические проблемы загрязнения урбазосистем нефтепродуктами (на примере г. Воронежа) // Вестник Воронежского университета. Геология. – 2000. – Вып. 5 (10). – С. 232–234.

#### References:

1. Kochetova Zh.Yu., Barsky O.V., Maslova N.V. Monitoring the content of oil and nitrogen in soils to environmentally hazardous facilities and the adjacent territories // The Successes of modern science. – 2017. – № 10. – P. 83–89.
2. Korolev V.A. Monitoring of geological environment. – M. : Publishing house of Moscow University, 1995. – 272 p.
3. Kochetova Zh.Yu., Kuchmenko T.A., Bazarsky O.V. The rapid assessment of pollution of soils with kerosene signals piezosensor based on multi-walled carbon nanotubes // Bulletin of Moscow University. Chemistry. – 2017. – Vol. 58. – № 1. – P. 28–35.
4. Bokarev D.V. Ecological problems of pollution of urban ecosystems by oil products (on the example of Voronezh) // Vestnik Voronezhskogo universiteta. Geology. – 2000. – Vol. 5 (10). – P. 232–234.



УДК 66.074

## ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

### SELECTION OF PARAMETERS FOR TESTING ZEOLITES FOR NATURAL GAS THOROUGH DEHYDRATION

**Кошелева Юлия Глебовна**

студент,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
kosheleva.yulya1996@yandex.ru

**Гафарова Элиза Багаутдиновна**

старший преподаватель,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
iliza05@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены характеристики цеолитов, применяемых для глубокой осушки природного газа перед сжижением. Показана важность промышленных испытаний при разработке новых или сравнении известных марок цеолитов. Приведены преимущества российских марок цеолитов перед зарубежными.

**Ключевые слова:** природный газ, осушка, цеолиты, адсорбция.

**Kosheleva Julia Glebovna**

Student,  
Gubkin University  
kosheleva.yulya1996@yandex.ru

**Gafarova Eliza Bagautdinovna**

Senior lecturer,  
Gubkin University  
iliza05@mail.ru

**Annotation.** Characteristics of zeolites used for thorough natural gas dehydration before its liquefaction are considered. The importance of industrial tests in development of new or comparison of known brands of zeolites is shown. The advantages of Russian zeolite brands versus foreign ones are demonstrated.

**Keywords:** natural gas, dehydration, zeolites, adsorption.

Для предотвращения гидратообразования при сжижении углеводородного газа требуется его глубокая осушка, также отрицательное действие присутствующей в газах влаги связано с образованием льда при её кристаллизации, что способно вызвать забивку арматуры и аппаратуры и приводит к остановкам с последующим обязательным размораживанием агрегатов [1].

К адсорбентам осушки газа для производства СПГ предъявляются довольно жесткие требования. Кроме остаточного содержания влаги в осушенном газе по точке росы не выше минус 70 °С, адсорбенты должны обладать значительной динамической емкостью и механической прочностью на истирание и раздавливание, стабильностью по извлечению влаги в течении всего времени использования, энергоэффективным процессом регенерации а также обеспечивать срок службы до замены не менее четырех лет при выполнении показателей по очистке и осушке природного газа. На импортных установках получения СПГ применяют сорбенты таких фирм, как UOP, AXENS, CECA, BASF и цеолиты данных производителей обладают высокими физико-механическими характеристиками и адсорбционной емкостью по воде. Следует отметить, что синтетические цеолиты признаны наиболее оптимальными адсорбентами для глубокой очистки и осушки газов и обладают рядом свойств, отличающих их от сорбентов других типов, из которых наиболее характерными являются способность адсорбировать пары воды при высоких температурах; существенная избирательность сорбции необходимых соединений; обеспечение глубокой степени осушки воздуха и природного газа до точки росы по влаге до минус 70 °С и ниже; сохранение высокой адсорбционной ёмкости при температурах до 60 °С, устойчивость к капельной влаге и растрескиванию, значительная скорость поглощения влаги [2, 3].

При разработке и сравнении цеолитов для осушки газа комплексы испытаний включают стадии исследования свежих адсорбентов в лабораториях; испытания отобранных, наиболее перспективных образцов в заводских условиях на пилотных установках; исследования отработанных адсорбентов после пилотных испытаний и выгружаемых из промышленных адсорберов. В процессе исследований определяются основные физико-механические и адсорбционные характеристики сорбентов, такие как средний диаметр гранул, мм; насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>; температура точки росы по воде осушенного газа в процессе испытаний, °С; статическая емкость, % масс., динамическая адсорбционная емкость % масс., механическая прочность на истирание, % масс., механическая прочность на раздавливание, кг/шарик, кг/мм<sup>2</sup>; склонность к коксообразованию, % масс., содержание кокса.

Одной из важнейших характеристик адсорбентов является их активность. Активность адсорбента различна по отношению к разным компонентам смеси, также характеристикой адсорбентов явля-



ется время защитного действия, под которым понимают промежуток времени, в течение которого концентрация поглощаемых компонентов на выходе из слоя адсорбента не изменяется. При длительном времени работы адсорбента происходит проскок поглощаемых компонентов, который связан с исчерпанием активности адсорбента. В этом случае необходимо проводить регенерацию.

Также проводится большой объем работ по определению физико-химических и механических свойств образцов свежих адсорбентов, адсорбентов после полного цикла лабораторных испытаний и выгруженных из промышленных адсорберов установок осушки. К этим исследованиям относят рентгенофазовый анализ (определение степени кристалличности цеолита), сравнение компонентного химического состава адсорбента до и после испытаний, определение удельной поверхности, а также количества кокса на отработанных адсорбентах.

Результаты сравнительных испытаний показывают, что в последние десять лет отечественные сорбенты по основным адсорбционным, физико-химическим и механическим свойствам не уступают зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам могут даже превосходить их (механическая прочность на раздавливание и истирание). Поэтому в последнее время существует тенденция перехода многих газоперерабатывающих предприятий на отечественные поставки адсорбентов для глубокой осушки углеводородных газов перед низкотемпературной переработкой.

Важные данные о качестве и эксплуатационных характеристиках цеолитов можно получить после комплексных испытаний цеолитов, выгруженных из промышленных адсорберов, при учёте условий эксплуатации, изменения технологического режима, оказывающие влияние на работу адсорбента. Полученные результаты исследований способствуют более правильному выбору адсорбента и режима эксплуатации.

### Литература:

1. Карпов А.Б., Козлов А.М., Кондратенко А.Д. Технология получения малотоннажного СПГ с двумя контурами охлаждения // Деловой журнал NEFTEGAZ.RU. – 2018. – № 2. – С. 50–54.
2. Трифонова И.Н., Козлов А.М. Определение ёмкости цеолитов для глубокой очистки газа перед ожижением // Тезисы докладов 10 Всероссийской конференции «Новые технологии в газовой промышленности». – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – С. 151.
3. Стенина Н.Д., Козлов А.М. Определение емкости цеолитов для подготовки природного газа к сжижению // Тезисы докладов 71 Международной конференции «Нефть и газ-2017». – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2017. – С. 453.

### References:

1. Karpov A.B., Kozlov A.M., Kondratenko A.D. Technology of the low-tonnage LNG production with two cooling circuits // Business magazine NEFTEGAZ.RU. – 2018. – № 2. – С. 50–54.
2. Trifonova I.N., Kozlov A.M., Determination of zeolite capacity for deep gas purification before liquefaction // Abstracts of the 10th All-Russian Conference «New Technologies in the Gas Industry». – M. : Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2013. – С. 151.
3. Stenina N.D., Kozlov A.M. Determination of zeolite capacity for preparation of natural gas for liquefaction // Abstracts of reports of the 71st International Conference «Oil and Gas-2017». – M. : Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2017. – С. 453.



УДК 628.336

## КРИТЕРИИ ВЫБОРА ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ БИОГАЗА

### ZEOLITES SELECTION CRITERIA FOR BIOGAS PREPARATION

**Кошелева Юлия Глебовна**  
студент,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
kosheleva.yulya1996@yandex.ru

**Kosheleva Julia Glebovna**  
Student,  
Gubkin University  
kosheleva.yulya1996@yandex.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрена возможность и актуальность подбора цеолита для очистки биогаза исходя из коксообразования. Описана лабораторная установка и последовательность при выполнении эксперимента.

**Annotation.** Possibility and relevance of zeolite selection for synthetic gas purification with regard to coke formation is studied. Laboratory unit and sequence of steps in the course of the experiment are described.

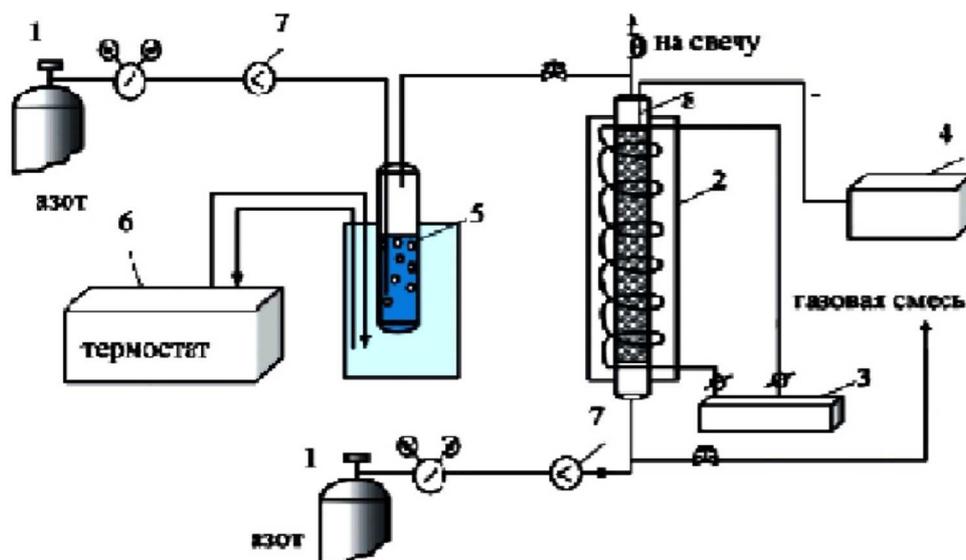
**Ключевые слова:** биогаз, осушка, цеолиты, использование биогаза.

**Keywords:** biogas, dehydration, zeolites, biogas use.

При подготовке биогаза к использованию применяются различные методы очистки и, при необходимости, осушки. Одним из таких способов является адсорбционная очистка газа от кислых примесей цеолитами, главным образом, сероводорода и его гомологов. К преимуществам адсорбентов относят возможность глубокой очистки и регенерируемость [1]. Однако, из-за состава сырья – жирный газ с высоким содержанием водорода и углекислоты – возможно закоксовыванием цеолитов и снижение адсорбционной активности, поэтому важно проводить испытания на склонность цеолитов к накоплению кокса.

Проведение испытаний по коксованию включает в себя регенерацию адсорбента в токе азота при 350 °С, пропускание смеси азота и коксующего агента через слой сорбента и определение содержания коксовых отложений по [2, 3]. В качестве коксующего агента используются н-бутан, н-гексан и н-октан как наиболее активные коксующие агенты, содержащиеся в биогазе. При использовании н-бутана в качестве коксующего агента и продолжительности опыта 96 часов привес кокса на адсорбентах составляет только до 0,05 % масс., а при использовании н-гексана – вырос до 0,7 % масс.

Для определения склонности к коксообразованию предварительно взвешенный пустой цилиндрической реактор, диаметром 25 мм и высотой 100 мм, загружают пробу цеолита объёмом 20 см<sup>3</sup>. Реактор снабжён в нижней части решеткой с отверстиями для поддержания слоя адсорбента и карманом для термопары. В испытаниях по определению склонности адсорбентов к закоксовыванию в качестве газа регенерации используется азот. Принципиальная схема лабораторной установки представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Схема установки для определения склонности к коксованию цеолитов:  
1 – баллон с азотом; 2 – лабораторная печь для нагрева реактора; 3 – терморегулятор;  
4 – измеритель температуры с термопарой; 5 – барботер; 6 – термостат; 7 – ротаметры; 8 – реактор



Предварительная регенерация адсорбентов проводится при следующих постоянных условиях:

- подъем температуры в реакторе до 350 °С со скоростью 5 °С/мин.;
- время регенерации 180 мин;
- газ регенерации – азот 99,99 % об;
- скорость подачи азота –100–125 мл/мин.,
- направление газа регенерации – сверху вниз.

Процесс коксообразования различных адсорбентов проводится при следующих постоянных условиях:

- постепенный подъем температуры в реакторе до 350 °С со скоростью 5 °С/мин.;
- время коксообразования 24 час;
- температура в водяной бане 80–85 °С;
- газ-носитель – азот 99,99 % об;
- скорость подачи газового потока – 100–125 мл/мин.,
- направление газового потока – сверху вниз.

Газообразный азот из баллона подаётся в систему барботирования, состоящей из водяной бани и склянки Дрекслея, в которую залитоксующее вещество. Температура в водяной бане поддерживается на уровне 80–85 °С для получения модельной смеси: азот – н-октан. Содержание н-октана составляет 0,1–0,12 г/дм<sup>3</sup>. Смесь направляется в ректор, который вставлен в цилиндрическую печь, оборудованную электрообмоткой. После проведения опыта в течение 96 часов проводится отдувка азотом адсорбированных на цеолите углеводородных компонентов в течение 30 мин при температуре 350 °С. По окончании отдувки определяется привес массы адсорбента и вычисляется массовое содержание кокса по [2, 3]. В результате эксперимента показано, что подбор цеолита учитывая склонность к закоксуыванию позволяет уменьшить коксообразование до 20 % и увеличить время полезного использования цеолита.

#### Литература:

1. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Козлов А.М. Разработка комбинированного способа предварительной подготовки природного газа перед сжижением / Материалы VIII Международной научно-технической конференции: «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке». – 2017. – С. 132–134.
2. Кондратенко А.Д. [и др.]. Использование синтетической бензиновой фракции в качестве сырья для пиролиза / Тезисы докладов Всероссийской научной конференции: «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» – Левинтерские чтения. – Самара : СамГТУ, 2016. – С. 132–133.
3. Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Снижение коксоотложения в печах пиролиза с помощью ингибитора коксообразования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – № 11. – С. 21–25.

#### References:

1. Kondratenko A.D., Karpov A.B., Kozlov A.M. Development of a combined method of preliminary preparation of natural gas before liquefaction / Proceedings of the VIII International Scientific and Technical Conference: «Low-temperature and food technologies in the XXI century». – 2017. – P. 132–134.
2. Kondratenko A.D. [et al.]. Use of synthetic gasoline fraction as a raw material for pyrolysis / Abstracts of reports of the All-Russian Scientific Conference: «Processing of hydrocarbon raw materials. Complex solutions» – Levinter readings. – Samara : Samara State Technical University, 2016. – P. 132–133.
3. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Kozlov A.M. Reduction of the coke sedimentation in the pyrolysis furnaces with the help of the coke formation inhibitor // Petroleum refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices. – 2015. – № 11. – P. 21–25.



УДК 628.336

## ВАРИАНТЫ ПОДГОТОВКИ БИОГАЗА К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

### OPTIONS FOR PREPARING BIOGAS FOR USE

#### Кривач Арина Юрьевна

студент,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
arinakrivach1@gmail.com

#### Гафарова Элиза Багаутдиновна

старший преподаватель,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
iliza05@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрены различные способы подготовки биогаза к использованию. Делается вывод о перспективности использования мембран при подготовке биогаза.

**Ключевые слова:** биогаз, подготовка, использование, мембрана.

#### Krivach Arina Yurievna

Student,  
Gubkin University  
arinakrivach1@gmail.com

#### Gafarova Eliza Bagautdinovna

Senior lecturer,  
Gubkin University  
iliza05@mail.ru

**Annotation.** Different methods of biogas pretreatment prior to its use are considered. The conclusion is made on the good prospects of using membranes in biogas pretreatment.

**Keywords:** biogas, pretreatment, use, membrane.

**В** настоящее время большое внимание уделяется возобновляемым источникам энергии, одним из которых является биогаз, образующийся при анаэробной переработке осадков сточных вод, а также отходов животноводства. К преимуществам данного источника энергии можно отнести дешевизну, но состав и низкое давление на выходе предъявляют особые требования к подготовке газа и его использованию.

Данный газ затруднительно подавать в трубопроводы для природного газа и использовать на стандартных газопотребляющих устройствах из-за несоответствия требованиям ГОСТ 5542-2014 (табл. 1). Поэтому необходима либо газа подача в специализированные газопроводы, либо непосредственное использование на горелочных устройствах со специальными настройками.

**Таблица 1** – Типовой состав биогаза

№	Наименование показателя	Ед. изм.	Результат
1	Компонентный состав: – метан – диоксид углерода – азот – кислород – сероводород – водород	% об	66,3 28,2 4,4 1,0 0,1 менее 0,1
2	Массовая концентрация сероводорода	г/м <sup>3</sup>	1,2
3	Относительная влажность	%	59

Одним из самых дешевых способов стабилизации состава биогаза является подмешивание природного газа, но данный способ не всегда может быть применен. Более современным способом являются специализированные методы подготовки газа. Наиболее распространёнными способами по [1–3] являются абсорбционные и адсорбционные процессы, но данные способы малоприменимы для биогаза, имеющего низкое избыточное давление и применяемого на местах производства.

В качестве приоритетных методов подготовки биогаза следует рассматривать мембранное разделение, которое может обеспечить очистку газа от большей части диоксида углерода, сернистых компонентов и водяных паров, но классические схемы такого метода малоприменимы из-за низкого давления разделяемого газа. Поэтому для данного случая оптимальным может являться малораспространённая мембранная вакуумная схема разделения, где разность давлений создается откачкой пермиата из подмембранного пространства.

Данная схема предполагает отсос относительно небольшого количества газа (до 30 %), где будут концентрироваться диоксид углерода, водяные пары и сероводород, далее для снижения негативного воздействия на окружающую среду пермиат будет очищаться от сернистых соединений, а очистка газов сгорания ретанта не потребуется.



Следует также отметить, что при предлагаемом способе подготовки возрастает и калорийность биогаза из-за снижения количества влаги и негорючих компонентов, таких как диоксид углерода.

Для определения теплоты сгорания был применен бомбовый калориметр Parr, для уменьшения математических расчетов был использован адиабатический режим. При первых опытах не каждый раз происходило воспламенение газа, что характеризовало неправильно подобранную процедуру анализа.

В результате серии экспериментов было показано, что для стабильного поджига газовой смеси и определения калорийности газов с низкой теплотой сгорания следует снизить давление кислорода и использовать отрезок хлопковой нити длиной около 5–7 см. После применения данных параметров устойчиво поджигались и сгорали без образования сажи.

В результате опытов было подтверждено повышение калорийности биогаза после применения мембранного модуля. Таким образом, применения мембран позволяет как подготовить газ к использованию, так и повысить его калорийность.

#### **Литература:**

1. Кошелева Ю.Г. Квалифицированное применение биогаза / Материалы IV Всероссийской конференции: «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово : КузГТУ, 2018.
2. Кошелева Ю.Г., Козлов А.М. Подготовка биогаза: проблемы и перспективы // Материалы IV Всероссийской конференции: «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово : КузГТУ, 2018.
3. Кошелева Ю.Г., Козлов А.М. Особенности определения теплоты сгорания биогаза // IV Всероссийская научно-практическая конференция: «Энергетика и энергосбережение: теория и практика». – Кемерово : КузГТУ, 2018.

#### **References:**

1. Kosheleva Y.G. Qualified application of biogas / Proceedings of IV All-Russian conference: «Chemistry and chemical technology: achievements and prospects». – Kemerovo : KuzGTU, 2018.
2. Kosheleva Y.G., Kozlov A.M. Biogas preparation: problems and prospects // Proceedings of the IV All-Russian Conference: «Chemistry and chemical technology: achievements and prospects». – Kemerovo : KuzGTU, 2018.
3. Kosheleva Yu.G., Kozlov A.M. Features of determination of biogas combustion heat // IV All-Russian Scientific and Practical Conference: «Energy and Energy Saving: Theory and Practice». – Kemerovo : KuzGTU, 2018.



УДК 661.185-3

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБРАЗЦА Р-30 НА ВЯЗКОСТЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

### THE INFLUENCE OF SAMPLE R-30 CONCENTRATION ON THE CARBON DIOXIDE-IN-WATER SOLUTION VISCOSITY

**Максимов В.П.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
slai0962010@mail.ru

**Ризванова Р.И.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Сафина А.Р.**

Башкирский государственный университет

**Просочкина Т.Р.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Прочухан Ю.А.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет;  
Башкирский государственный университет

**Аннотация.** В статье была рассмотрена проблема применения существующих методов увеличения нефтеотдачи, в частности метода нагнетания водного раствора диоксида углерода в пласт. Было проведено исследование раствора диоксида углерода в воде с добавкой поверхностно-активного образца Р-30 и влияние его содержания в растворе на его динамическую вязкость.

**Ключевые слова:** слова: увеличение нефтеотдачи; раствор  $\text{CO}_2$  в воде; образец Р-30; вязкость раствора; концентрация образца Р-30.

**Maksimov V.P.**

Ufa state petroleum technological university  
slai0962010@mail.ru

**Rizvanova R.I.**

Ufa state petroleum technological university

**Safina A.R.**

Bashkir State University Ufa

**Prosochkina T.R.**

Ufa state petroleum technological university

**Prochukhan Yu.A.**

Ufa state petroleum technological university;  
Bashkir State University Ufa

**Annotation.** The problem of applicability of enhanced oil recovery methods, particularly the applicability of forcing carbon dioxide-in-water solution into the earth layer, has been considered in this article. The research of making the carbon dioxide-in-water solution with adding the R-30 surfactant and his influence on the solution viscosity has also been done.

**Keywords:** enhanced oil recovery, carbon dioxide-into-water solution, R-30 surfactant, solution's viscosity, concentration of R-30 surfactant.

Основным путем увеличения нефтеотдачи пластов, наряду традиционным заводнением, является использование смешивающихся с нефтью рабочих сред [1]. Одним из таких методов является нагнетание раствора углекислого газа в воде, который, по мере закачки в пласт, вступая в реакции и растворяя отдельные компоненты породы, увеличивает проницаемость пористого коллектора [2]. Увеличение вязкости водного раствора ведет к снижению его подвижности, в то же время увеличивается подвижность нефти, в частности, по причине растворения в ней  $\text{CO}_2$ , что способствует важному, для эффективности процесса, выравниванию подвижности воды и нефти [3].

Растворение  $\text{CO}_2$  в воде приводит к незначительному увеличению вязкости вытесняющего раствора, поэтому не удается достичь устойчивого фронта смещения нефти под действием водного раствора  $\text{CO}_2$  [4].

В этой связи в качестве агента, значительно увеличивающего вязкость водного раствора  $\text{CO}_2$ , исследован образец Р-30 [5, 6, 7].

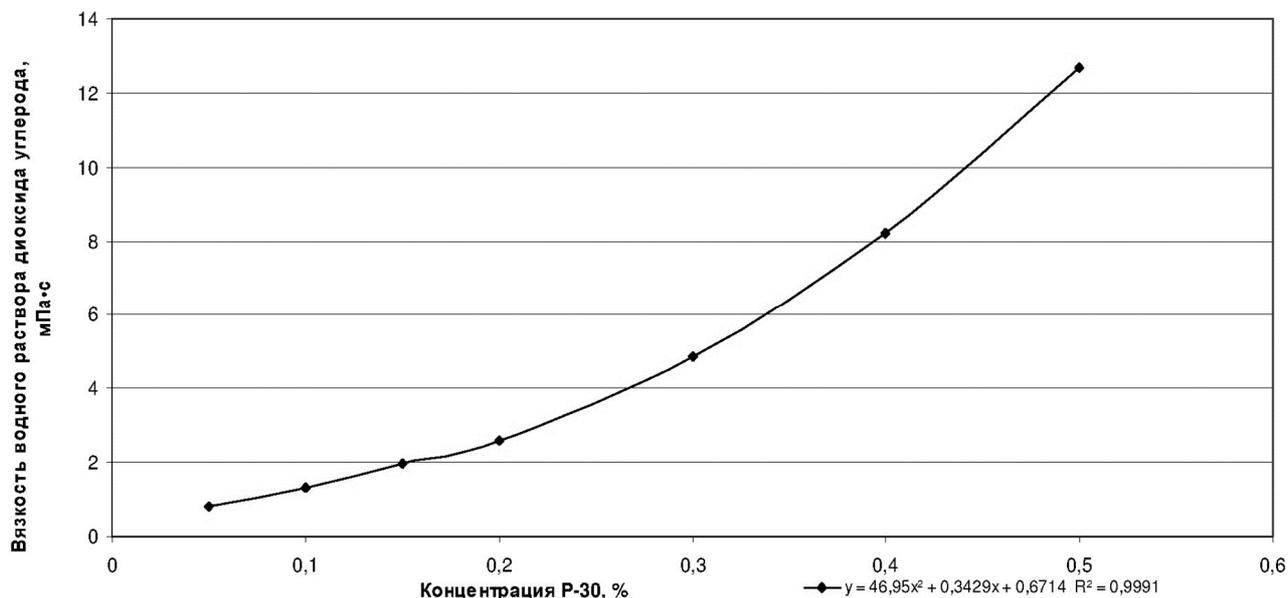
Методикой предусмотрены замеры реологических свойств раствора с рабочей концентрацией 0,15 %. Так как по данным реологических кривых вязкость раствора в пластовых условиях низкая (ниже вязкости нефти по объекту 2,8 мПа·с), для возможности выбора концентрации определена концентрационная зависимость вязкости реагента Р-30.

Готовят серию растворов полимеров в диапазоне концентраций 0,05–0,5 %. После полного растворения полимерарастворы стабилизируют 60 мин, термостатируют при пластовой температуре в те-



чение 30 мин, загружают в измерительную ячейку, производят температурную стабилизацию 15 мин и замеряют вязкость в режиме течения при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ . Определение вязкостипроизводят на цифровом реометре «DHR-1 TA Instruments» с измерительной системой концентрических цилиндров DIN с диаметром ротора 28 мм.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Графическая зависимость вязкости водного раствора  $\text{CO}_2$  от концентрации образца Р-30 при  $65^\circ\text{C}$

Полученная зависимость вязкости от концентрации реагента подчиняется закономерностям квадратного уравнения с величиной аппроксимации  $R^2 = 0,9991$ . Исходя из вязкости нефти в пластовых условиях  $2,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , концентрация раствора реагента Р-30 должна быть не менее  $0,21\%$ .

Таким образом, исходя из полученных результатов проведенного эксперимента, можно сделать вывод о том, что совместное использование водного раствора  $\text{CO}_2$  и добавки образца Р-30 может способствовать значительной интенсификации добычи нефти. Благодаря добавлению образца Р-30 к раствору наблюдается значительный рост его вязкости, что в совокупности с растворением  $\text{CO}_2$  в нефти, может оказать существенный положительный эффект увеличения нефтеотдачи пластов.

### Литература:

1. Гумеров Ф. М. Перспективы применения диоксида углерода для увеличения нефтеотдачи пластов : актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов / под ред. Б.А. Григорьева. – М. : «Газпром ВНИИГАЗ», 2011. – Т. 2. – Ч. II. – С. 93–109.
2. Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии : актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов / Филенко Д.Г. [и др.] / под ред. Б.А. Григорьева. – М. : «Газпром ВНИИГАЗ», 2011. – Т. 2. – Ч. II. – С. 82–92.
3. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика) : учебное пособие / сост. Л.М. Рузин, О.А. Морозюк. – Ухта : УГТУ, 2014. – 127 с.
4. Экспериментальное исследование процесса вытеснения высоковязкой нефти сверхкритическим диоксидом углерода в широком диапазоне термобарических условий / А.В. Радаев [и др.]. – Казань : КГТУ, 2010. – С. 16–18.
5. Влияние поверхностно-активного вещества на динамическую вязкость системы ПАВ-полимер / Я.В. Идогова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 48–51.
6. Влияние ПАВ Р-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов / И.М. Арсланова [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 9. – С. 24–28.
7. Изучение физико-химических особенностей ПАВ-полимерной системы для повышения нефтеотдачи / И.М. Арсланова [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 11. – С. 36–39.

### References:

1. Gumerov F.M. Prospects of the carbon dioxide application for the reservoir oil recovery increase: topical issues of the hydrocarbon reservoir systems research / edited by B.A. Grigorieva. – M. : «Gazprom VNIIGAZ», 2011. – T. 2. – PART II. – P. 93–109.
2. Supercritical fluid technology in oil refining and petrochemistry: topical issues of research of the hydrocarbon reservoir systems / Filenko D.G. [et al.] / Under edition of B.A. Grigorieva. – M. : «Gazprom VNIIGAZ», 2011. – VOL. 2 – H. II – P. 82–92.



3. Methods of enhanced oil recovery (theory and practice) : textbook / composition L.M. Ruzin, O.A. Morozuk. – Ukhta : UGTU, 2014. – 127 p.
4. Experimental investigation of the process of the highly viscous oil displacement by the supercritical carbon dioxide in a wide range of the thermobaric conditions / A.V. Radayev [et al.] – Kazan : KSTU, 2010. – P. 16–18.
5. Influence of the surface-active substance on the dynamic viscosity of the surfactant-polymer system / Ya.V. Idogova [et al.] // Bashkir Chemical Journal. – 2014. – Т. 21. – № 4. – P. 48–51.
6. Influence of the surfactant R-30 with the addition of a water-soluble polymer on the filtration properties of the hydrophobic collectors // Oilfield business. – 2017. – № 9. – P. 24–28.
7. Study of physical and chemical features of the surfactant-polymer system for oil recovery enhancement / I.M. Arslanova [et al.] // Oilfield business. – 2017. – № 11. – P. 36–39.



УДК 661.185-3

**МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ДОБАВКОЙ РЕАГЕНТОВ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «НЕФТЬ-ВОДА»**

**THE INTERFACIAL TENSION OF THE CARBON DIOXIDE-IN-WATER SOLUTIONS WITH ADDITION OF SURFACTANT REAGENTS AT THE OIL-WATER INTERFACE**

**Максимов В.П.**

Уфимский государственный нефтяной технический университет  
slai0962010@mail.ru

**Ризванова Р.И.**

Уфимский государственный нефтяной технический университет

**Сафина А.Р.**

Башкирский государственный университет

**Просочкина Т.Р.**

Уфимский государственный нефтяной технический университет

**Прочухан Ю.А.**

Уфимский государственный нефтяной технический университет;  
Башкирский государственный университет

**Аннотация.** В статье была рассмотрена проблема интенсификации существующих методов увеличения нефтеотдачи, в частности метода нагнетания водного раствора диоксида углерода в пласт. Также было проведено сравнение влияния добавления образцов поверхностно-активных веществ Р-30 и «PetroPAMP-104» к водному раствору диоксида углерода на изменение межфазного натяжения раствора на границе с нефтью.

**Ключевые слова:** диоксид углерода в воде, межфазное натяжение, образцы Р-30 и «PetroPAMP-104», граница раздела фаз нефть-вода.

**Maksimov V.P.**

Ufa state petroleum technological university  
slai0962010@mail.ru

**Rizvanova R.I.**

Ufa state petroleum technological university

**Safina A.R.**

Bashkir State University Ufa

**Prosochkina T.R.**

Ufa state petroleum technological university

**Prochukhan Yu.A.**

Ufa state petroleum technological university;  
Bashkir State University Ufa

**Annotation.** The problem of applicability of enhanced oil recovery methods, particularly the applicability of forcing carbon dioxide-into-water solution into the earth layer, has been considered in this article. The comparison between R-30 and «PetroPAMP-104» surfactants and their adding to the carbon dioxide-in-water solution to change the interfacial tension at the oil-water interface has also been researched.

**Keywords:** carbon dioxide-into-water solution, interfacial tension, R-30 and PetroPAMP-104 surfactants, oil-water interface.

Изменения в свойствах воды и нефти при растворении в них диоксида углерода ведут к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть-вода и увеличивают смачиваемость породы водой. При добавлении образцов ПАВ [1, 2, 3] к исходному раствору значительно снижается межфазная вязкость, способствующая слиянию ганглиев нефти и образованию нефтяной зоны, изменяется краевой угол смачивания [4, 5, 6] рабочей среды, улучшающий смачиваемость породы, и, наконец, изменяется заряд на границе раздела фаз [7].

Проведено исследование изменения межфазного натяжения водных растворов образцов Р-30 и «PetroPAMP-104» с диоксидом углерода на границе раздела фаз «нефть-вода».

Межфазное натяжение исследовали методом отрыва кольца на тензиометре «TDLauda TD-1» по ГОСТ 29232 при температуре 25 °С. В качестве углеводородной фазы использована пластовая нефть, характеристика которой приведена в таблице 1.

**Таблица 1** – Характеристика пластовой нефти

Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,861
Вязкость, мПа·с	8,34



Результаты измерений межфазного натяжения приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Межфазное натяжение при температуре 25 °С

Реагент	Концентрация реагента, %	Межфазное натяжение, мН/м
Модель воды	0	32,4
P-30	0,15	0,4
PetroPAMP-104	0,15	26,7

Показатель межфазного натяжения на границе раствора реагента P-30 и исследуемой нефти снижается до сравнительно низкого уровня (0,4 мН/м), что свидетельствует о наличии поверхностно-активных веществ в составе реагента и высокой межфазной активности. Для сравнения в таблице 2 приведены результаты межфазного натяжения в аналогичных условиях раствора ПАА марки «PetroPAMP-104», который не обладает межфазной активностью.

В результате проведенного исследования выявлено, что при совокупном использовании водного раствора диоксида углерода и поверхностно-активной добавки P-30 наблюдается существенное снижение межфазного натяжения этой смеси на границе с нефтью. Это способствует слиянию нефти в отдельный объем и отслаиванию воды, что приводит к однородному продвижению нефти к добывающей скважине, а также отслаиванию нефтяной пленки с поверхности породы, что суммарно интенсифицирует нефтеотдачу.

#### Литература:

1. Влияние ПАВ P-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов / И.М. Арсланова [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 9. – С. 24–28.
2. Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А., Глушенко В.Н. Разработка экологически безопасных ПАВ и их адаптация к условиям нефтедобывающей промышленности // Развитие науки на современном этапе. – Киев, 2012. – С. 20.
3. Сравнение нефтеотмывающей способности анионных поверхностно-активных веществ / А.В. Ващенко [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 1. – С. 108–110.
4. Изучение физико-химических особенностей ПАВ-полимерной системы для повышения нефтеотдачи / И.М. Арсланова [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 11. – С. 36–39.
5. Усманова Л.Р., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Поверхностно-активные вещества для интенсификации процессов нефтедобычи / «Fundamentals science and technology – promising developments» II. – Vol. 1. – М.: Научно-издательский центр «Академический». – 2013. – С. 196.
6. Влияние поверхностно-активного вещества на динамическую вязкость системы ПАВ-полимер / Я.В. Идогова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 48–51.
7. Гумеров Ф.М. Перспективы применения диоксида углерода для увеличения нефтеотдачи пластов: актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов / под ред. Б.А. Григорьева. – М.: «Газпром ВНИИГАЗ». – 2011. – Т. 2. – Ч. II. – С. 93–109.

#### References:

1. Influence of the surfactant R-30 with the addition of a water-soluble polymer on the filtration properties of the hydrophobic collectors // Oilfield business. – 2017. – № 9. – P. 24–28.
2. Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A., Glushchenko V.N. Development of ecologically safe surfactants and their adaptation to the conditions of the oil-producing industry // Development of science at the present stage. – Kiev, 2012. – P. 20.
3. Comparison of the oil-absorbing ability of the anionic surface-active substances / A.V. Vashchenko [et al.] // Bashkir Chemical Journal. – 2015. – V. 22. – № 1. – P. 108–110.
4. Study of physical and chemical features of the surfactant-polymer system for oil recovery enhancement / I.M. Arslanova [et al.] // Oilfield business. – 2017. – № 11. – P. 36–39.
5. Usmanova L.R., Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A. Fundamentals science and technology – promising developments II. – Vol. 1. – М.: Research and Publishing Center «Academic». – 2013. – P. 196.
6. Influence of the surface-active substance on the dynamic viscosity of the surfactant-polymer system / Ya.V. Idogova [et al.] // Bashkir Chemical Journal. – 2014. – V. 21. – № 4. – P. 48–51.
7. Gumerov F.M. Prospects of the carbon dioxide application for the reservoir oil recovery increase: topical issues of the hydrocarbon reservoir systems research / Under edition of B.A. Grigorieva. – М.: «Gazprom VNIIGAZ». – 2011. – V. 2. – Part II. – P. 93–109.



УДК 66.048.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАЦИИ В УЗЛЕ ВВОДА СЫРЬЯ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗАТРАТЫ

### A STUDY OF THE INFLUENCE OF THE SEPARATION EFFICIENCY IN THE INPUT NODE OF THE RAW MATERIALS OF THE TOWER ENERGY COSTS

**Маннанов Тимур Ильнурович**  
аспирант кафедры нефтехимии  
и химической технологии,  
Уфимский государственный  
нефтяной технический университет  
t.i.mannanov@yandex.ru

**Лесной Денис Вячеславович**  
аспирант кафедры  
нефтехимии и химической технологии,  
Уфимский государственный  
нефтяной технический университет  
denislesnoy1992@gmail.com

**Чуракова Светлана Константиновна**  
доктор технических наук, профессор,  
Уфимский государственный  
нефтяной технический университет  
churakovack@rambler.ru

**Аннотация.** На основе модельной смеси углеводородов изучено влияние эффективности сепарации в зоне питания ректификационной колонны на энергозатраты, необходимые для процесса разделения. Показано, что снижение эффективности сепарации на 30 % увеличит теплоподвод и теплосъем соответственно на 7,9 % и 14,9 %. Таким образом, доказана актуальность исследования проблемы разделения парожидкостного потока сырья в зоне питания ректификационной колонны.

**Ключевые слова:** зона питания, ректификация, узел ввода сырья, энергозатраты, эффективность разделения.

**Mannanov Timur Ilnurovich**  
Post-graduate of Department  
of Petrochemistry and Chemical Technology,  
Ufa State Petroleum Technological University  
t.i.mannanov@yandex.ru

**Lesnoy Denis Vyacheslavovich**  
Post-graduate of Department  
of Petrochemistry and Chemical Technology,  
Ufa State Petroleum Technological University  
denislesnoy1992@gmail.com

**Churakova Svetlana Konstantinovna**  
Doctor of technical Sciences, Professor,  
Ufa State Petroleum Technological University  
churakovack@rambler.ru

**Annotation.** On the basis of the model mixture of hydrocarbons, the effect of separation efficiency in the feeding zone of the distillation column on the energy required for the separation process is studied. It is shown that the decrease in the separation efficiency by 30 % will increase the heat supply and heat collection by 7,9 % and 14,9 %, respectively. Thus, the relevance of the study of the problem of separation of the vapor-liquid flow of raw materials in the feeding zone of the distillation column is proved.

**Keywords:** area power, energy consumption, efficiency of separation, rectification, the input node of raw materials.

Ректификация является основным процессом разделения смесей в нефте- и газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Энергозатраты на проведение процессов ректификации в нефтепереработке составляют около 70 % от суммарных энергозатрат на производстве [1]. Вопросам энергосбережения путем замены внутренних контактных устройств колонн на более эффективные посвящено большое количество работ [2–5]. Однако, важнейшим фактором эффективного фракционирования, помимо конструкций внутренних контактных устройств, является организация правильной подачи сырьевой смеси в колонну. Каплеунос, попадание растворенного газа в отгонную секцию колонны, а также неравномерное распределение пара и жидкости в зоне ввода сырья способны значительно снизить эффективность работы аппарата в целом. Исследованию зависимости эффективности работы колонны от полноты разделения сырьевой смеси в зоне питания посвящена данная работа.

Моделирование процесса ректификации проводилось в среде UnisimDesign. В качестве модельного сырья применялась смесь легких углеводородов  $C_1$ – $C_4$ , подробный состав которой приведен в таблице 1. Расход сырья составлял 5575 кг/ч. Целью разделения являлось получение изобутан-бутановой фракции с содержанием пропана не более 2 %, при суммарном содержании бутанов в дистилляте не более 2 %. Так как поставленная задача заключалась в изучении влияния эффективности разделения парожидкостного сырья в зоне питания на энергозатраты колонны, материальный баланс колонны не изменялся. Подвод тепла с сырьем колонны и отводы тепла с продуктами разделения также оставались неизменными.



Таблица 1 – Состав модельного сырья

Компонент	Содержание, % мол.
Метан $CH_4$	24,70
Этан $C_2H_6$	26,18
Пропан $C_3H_8$	25,60
Изобутан $C_4H_{10}$	12,03
н-бутан $C_4H_{10}$	11,49

Результаты моделирования представлены в таблице 2. Скриншот модели представлен на рисунке 1.

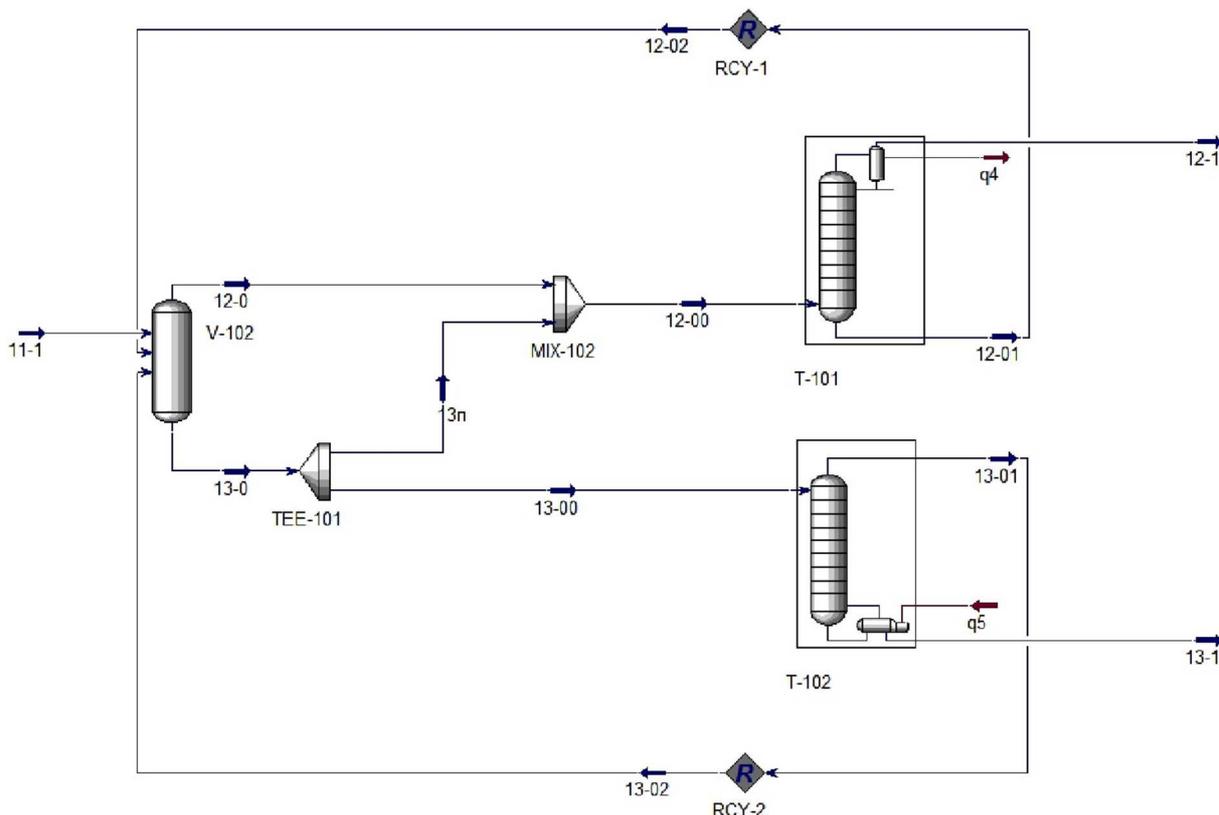


Рисунок 1 – Модель колонны для определения влияния эффективности зоны питания

Как видно из таблицы 2, снижение эффективности разделения в зоне питания приводит к заметному увеличению энергозатрат. При снижении эффективности разделения в узле ввода сырья на 30 % увеличение теплоподвода колонну составило 7,9 %, увеличение теплоотвода из колонны 14,9 %. Зависимости энергозатрат от эффективности разделения сырья в зоне питания представлены на рисунке 2.

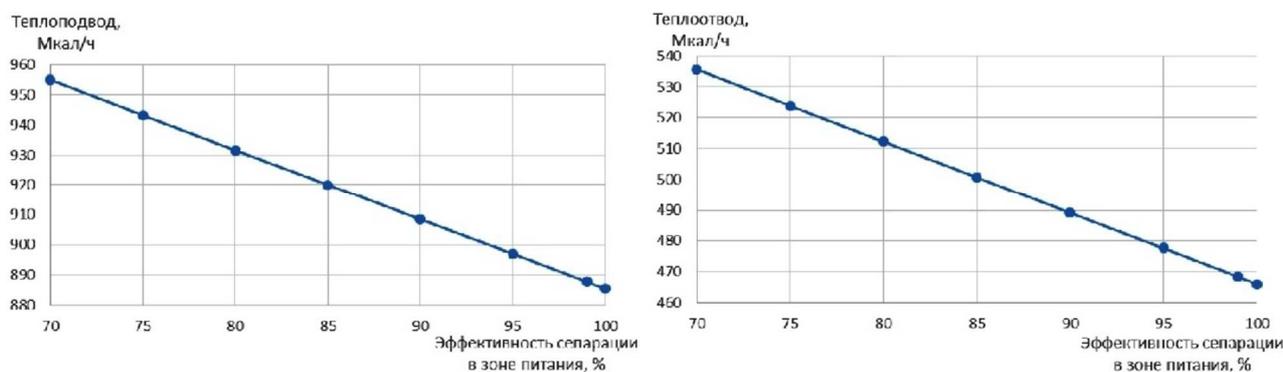


Рисунок – 2



Таблица 2 – Результаты моделирования колонны с различной эффективностью разделения в зоне питания

Степень разделения в зоне питания	100%		99%		95%		90%		85%		80%		75%		70%	
	Пар	Жидк.														
Параметр																
Температура, °С	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2	3,9	84,2
Давление, бар	13	13,14	13	13,14	13	13,14	13	13,14	13	13,14	13	13,14	13	13,14	13	13,14
Масс. расход, кг/ч	3619	1956	3619	1956	3619	1956	3619	1956	3619	1956	3619	1956	3619	1956	3619	1956
Состав, % мол.																
Метан	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00	31,84	0,00
Этан	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00	33,75	0,00
Пропан	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00	32,41	2,00
Изобутан	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47	1,79	47,47
Бутан	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53	0,21	50,53
Подвод тепла, Мкал	885,4		887,7		897		908,5		920,1		931,6		943,3		955,1	
Отвод тепла, Мкал	466,1		468,4		477,6		489,1		500,7		512,3		523,9		535,7	



По результатам моделирования можно сделать вывод, что конструктивное оформление узла ввода сырья в ректификационную колонну имеет серьезное влияние на энергозатраты процесса разделения. Снижение эффективности разделения в зоне питания на 30 % приводит к необходимости увеличивать теплоподвод на 7,9 % и повышать съем тепла на 14,9 %. Таким образом, доказана актуальность задачи изучения и совершенствования конструкций зон питания фракционирующего оборудования.

#### Литература:

1. Чуракова С.К. Варианты интенсификации работы действующего массообменного оборудования в процессах нефтегазопереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 5. – С. 48–53.
2. Чуракова С.К. Разработка энергосберегающих технологий нефтегазопереработки на основе перекрёстноточных насадочных контактных устройств : автореф. дисс. докт. тех. наук. – Уфа, 2014. – 48 с.
3. Нестеров И.Д., Чуракова С.К., Богатых К.Ф. Увеличение выработки пропан-бутановой фракции на оренбургском ГПЗ за счет замены клапанных тарелок на перекрёстноточную насадку в колоннах 374C02 и 374C03 установки 2У-370 // Башкирский химический журнал. – 2009. – № 3. – С. 67–70.
4. Маннанов Т.И., Чуракова С.К., Шухтуев Р.А. Расчетные исследования по снижению энергозатрат в системе экстрактивной ректификации фенола-сырца // Башкирский химический журнал. – 2018. – № 2. – С. 120–126.
5. Чуракова С.К. [и др.]. Модернизация ректификационного оборудования с использованием перекрёстноточных насадочных контактных устройств // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 11. – С. 29–34.

#### References:

1. Churakova S.K. Alternatives of an intensification of work of acting mass-transfer equipment in the processes of oil&gas refining and petrochemistry // Refining and petrochemicals. – 2013. – № 5. – P. 48–53.
2. Churakova S.K. Development of energy-saving technologies of oil and gas processing on the basis of cross-flow nozzle contact devices : abstract. diss. Doctor. Techn. sciences. – Ufa, 2014. – 48 p.
3. Nesterov I.D., Churakova S.K., Bogatykh K.F. Increase the production of propane-butane fraction at the Orenburg gas processing plant by replacing the valve plate in cross-flow nozzle in the columns 374C02 and 374C03 installation 2U-370 // Bashkir chemical journal. – 2009. – Vol. 16. – № 3. – P. 67–70.
4. Mannanov T.I., Churakova S.K., Shukhtuev R.A. Computational Researches on the Reduction of Energy Consumption in the System of Extractive Distillation of Phenol Raw // Bashkir chemical journal. – 2018. – № 2. – P. 120–126.
5. Churakova S.K. [et al.]. Modernization of distillation equipment using cross-flow Packed contact devices // World of petroleum products. Herald of the oil companies. – 2013. – № 11. – P. 29–34.



УДК 519.7

## УПРАВЛЕНИЕ ВАКУУМНЫМ БЛОКОМ В ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

### CONTROL OF THE VACUUM BLOCK IN THE PRIMARY OIL REFINING

**Меликов Эльчин Адиль оглы**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры управления и инженерии систем,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
elchin03@mail.ru

**Аннотация.** Исследованы кибернетические основы задачи моделирования и алгоритмизации управления вакуумным блоком установки первичной переработки нефти типа ЭЛОУ-АВТ, позволяющей повысить экономическую эффективность производства получаемых товарных нефтепродуктов.

**Ключевые слова:** вакуумный блок, математическая постановка задачи, оптимальное управление, технологический процесс.

**Melikov Elchin Adil**

PhD, Associate Professor,  
Associate Professor  
of Control and engineering systems,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry  
elchin03@mail.ru

**Annotation.** The cybernetic fundamentals of the problem modeling and algorithmic control for the vacuum block of an ELOU-AVT type primary oil refining plant, which allows to increase the economic efficiency of the production of the resulting oil products, are investigated.

**Keywords:** vacuum block, mathematical formulation of the problem, optimal control, technological process.

Первичная переработки нефти является важнейшей и составной частью нефтяной отрасли. Поступающая с различных месторождений сырая нефть последовательно проходя через ректификационные колонны подвергается в этих комплексах процессу первичной перегонки.

Как объекты управления, технологические комплексы первичной переработки нефти характеризуются сложностью составляющих их аппаратов, большим количеством неконтролируемых и управляемых технологических параметров, большим числом разнотипных технологических агрегатов со сложными технологическими связями между ними и т.д.

В статье в качестве объекта исследования рассматривается вакуумный блок первичной переработки нефти. Известно, что в вакуумных блоках остаточный мазут перерабатывается в масляные фракции, используемые при производстве смазочных материалов для машиностроения, двигателей внутреннего сгорания и различного оборудования.

В связи с вышеизложенными особенностями рассматриваемого объекта, решение актуальной задачи повышения качества управления вакуумным блоком в нефтепереработке и, как следствие, увеличение экономической эффективности производства нефтепродуктов представляет собой большую научную и практическую ценность в целом.

Следует отметить, что исследование современных систем автоматизации существующих установок первичной переработки нефти показывает их преимущественную направленность на решение локальных функций и задач управления. Однако в современное время, локальная автоматизация уже не в состоянии удовлетворить и обеспечить растущие конкурентные запросы современного рынка.

В представленной статье рассмотрены и исследованы кибернетические основы задачи управления вакуумным блоком установки первичной переработки нефти и предложен принцип двухуровневой алгоритмизации для системы автоматического управления, позволяющей повысить экономическую эффективность производства в целом [1]. Здесь осуществляется как оперативное параметрическое управление основными технологическими агрегатами вакуумного блока, так и решение задачи инвариантной стабилизации технологических режимов в условиях недостаточности информации о состоянии исследуемого объекта управления.

Как известно, наиболее значимыми для качественного управления аппаратами технологического комплекса вакуумного блока являются: трубчатая печь, осуществляющая подогрев мазута, вакуумная колонна для ректификации мазута и отпарные колонны. Но, с точки зрения наибольшей роли в получении целевых нефтепродуктов, основным объектом управления блока является ректификационная колонна К-4, которая осуществляет ректификацию мазута в условиях вакуума. Мазут нагреваясь в печи Н-201 до температуры 405–415 °С, поступает в низ вакуумной колонны К-4. С верха колонны К-4 отводится легкая масляная фракция при температуре 155–185 °С, основной поток которой подается в товарную секцию. Получаемая с колонны К-4 тяжелая масляная фракция с температу-



рой 290–310 °С через низ отпарной колонны К-5В поступает в товарную секцию. С низа колонны К-4 отводится тяжелый вакуумный газойль, а с куба откачивается остаточный гудрон с температурой 340–345 °С.

Следует отметить, что основными управляемыми координатами рассматриваемого процесса являются матрицы температурных режимов и остаточных давлений. Возмущающими же факторами рассматриваемого процесса являются вариации качества и количества мазута, поступающего с атмосферного блока К-2. При этом, практика эксплуатации вакуумных блоков в реальных условиях показывает, что для них основным показателем является максимизация выхода и качества масляных фракций, содержащихся в перерабатываемом мазуте с минимальными затратами энергии и имеющихся ресурсов. В связи с этим, решение данной проблемы необходимо обеспечить оптимальным управлением данным технологическим процессом.

Учитывая вышесказанное, математическая постановка задачи оптимального управления вакуумным блоком первичной переработки нефти запишется в виде:

$$y_{lm} = f_1(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) \rightarrow \max, \tag{1}$$

$$G_{lm}^p = f_2(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) \geq 0,8770, \tag{2}$$

$$G_{lm}^{vYZ} = f_3(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) \leq 8,5, \tag{3}$$

$$G_{lm}^{tv} = f_4(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) \geq 135, \tag{4}$$

$$y_{tm} = f_5(F_m, t_n, P, t_{K-5B}) \rightarrow \max, \tag{5}$$

$$G_{tm}^p = f_6(F_m, t_n, P, t_{K-5B}) \leq 0,9070, \tag{6}$$

$$G_{tm}^{tv} = f_7(F_m, t_n, P, t_{K-5B}) \geq 205. \tag{7}$$

При этом ограничения на управляющие и входные параметры блока:

$$\left\{ \begin{array}{l} 60 \text{ м}^3 / \text{ч} \leq F_m \leq 100 \text{ м}^3 / \text{ч} \\ 72 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_v \leq 88 \text{ }^\circ\text{C} \\ 385 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_n \leq 395 \text{ }^\circ\text{C} \\ 60 \text{ мм.р.ст.} \leq P \leq 80 \text{ мм.р.ст.} \\ 155 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{K-5A} \leq 185 \text{ }^\circ\text{C} \\ 270 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{K-5B} \leq 285 \text{ }^\circ\text{C} \end{array} \right. \tag{8}$$

где  $y_{lm}$  и  $y_{tm}$  – соответственно выходы легкой и тяжелой масляных фракций;  $G_{lm}^p$ ,  $G_{lm}^{vYZ}$ ,  $G_{lm}^{tv}$ ,  $G_{tm}^p$ ,  $G_{tm}^{vYZ}$  и  $G_{tm}^{tv}$  – соответственно удельный вес, кинематическая вязкость и температура вспышки легкой и тяжелой масляных фракций;  $F$  – расход поступающего на переработку в вакуумный блок мазута;  $P$  – остаточное давление в вакуумной колонне К-4;  $t_n$ ,  $t_v$ ,  $t_{K-5A}$ ,  $t_{K-5B}$  – температурные режимы в контрольных точках вакуумной колонны К-4.

При математической формализации вакуумного блока рассматриваемого технологического комплекса математические модели, характеризующие количественные показатели целевых продуктов легких и тяжелых масляных фракций целесообразнее строить в нелинейной, а модели, описывающие качественные показатели вышеупомянутых продуктов – в линейной форме. Это обстоятельство дает возможность достижения необходимой адекватности комплекса разработанных математических моделей реальному процессу, протекающему в данном блоке установки.

В данной статье используется алгоритм градиентной адаптации, позволяющий поддерживать адекватность полученных математических моделей реальному процессу. В общем виде, здесь предлагается использовать общеизвестный постулат, при котором система может считаться адаптивной, если отклонение реального значения выходного параметра технологического процесса от его математического ожидания минимизировано сколь угодно малой величиной  $\varepsilon$ , характеризующая технологическую точность в разработке математических моделей (обычно значение  $\varepsilon$  является очень малой величиной и выражается в процентах).

Полученные математические модели, прошедшие адаптацию текущей ситуации относительно выходных координат вакуумного блока имеют следующий вид:



$$y_{yy} = -4501,1558 + 5,7527 \cdot F_m + 8,8673 \cdot t_{a\text{с}} + 45,948 \cdot t_{yux} + 3,0525 \cdot P + 8,7646 \cdot t_{K-5A} + 0,0432 \cdot F_m^2 - 0,0044 \cdot F_m \cdot t_{a\text{с}} - 0,1664 \cdot F_m \cdot t_{yux} - 0,0079 \cdot F_m \cdot P + 0,018 \cdot F_m \cdot t_{K-5A} - 0,00127 \cdot t_{a\text{с}}^2 - 0,0854 \cdot t_{a\text{с}} \cdot t_{yux} + 0,00055 \cdot t_{a\text{с}} \cdot P - 0,0069 \cdot t_{a\text{с}} \cdot t_{K-5A} + 0,1068 \cdot t_{yux}^2 - 0,036 \cdot t_{yux} \cdot P - 0,0856 \cdot t_{yux} \cdot t_{K-5A} - 0,0024 \cdot P^2 + 0,0019 \cdot P \cdot t_{K-5A} - 0,00292 \cdot t_{K-5A}^2; \quad (9)$$

$$G_{yy}^p = 0,9236 - 0,0000012 \cdot F_m - 0,000117 \cdot t_{a\text{с}} - 0,0000517 \cdot t_{yux} - 0,0001064 \cdot P - 0,00000177 \cdot t_{K-5A}; \quad (10)$$

$$G_{yy}^{\text{özl}} = 0,0213 - 0,04616 \cdot F_m + 0,02752 \cdot t_{a\text{с}} - 0,1339 \cdot t_{yux} - 0,003585 \cdot P + 0,05854 \cdot t_{K-5A}; \quad (11)$$

$$G_{yy}^{at} = 31,3126 - 0,23486 \cdot F_m + 0,1164 \cdot t_{a\text{с}} + 0,3665 \cdot t_{yux} + 0,000773 \cdot P + 0,259 \cdot t_{K-5A}; \quad (12)$$

$$y_{ay} = -3397,998 + 8,8025 \cdot F_m + 2,3294 \cdot t_{a\text{с}} + 11,961 \cdot P + 15,7958 \cdot t_{K-5B} + 0,00798 \cdot F_m^2 - 0,008 \cdot F_m \cdot t_{a\text{с}} - 0,0599 \cdot F_m \cdot P - 0,00989 \cdot F_m \cdot t_{K-5B} + 0,012 \cdot t_{a\text{с}}^2 + 0,000247 \cdot t_{a\text{с}} \cdot P - 0,03949 \cdot t_{a\text{с}} \cdot t_{K-5B} + 0,006135 \cdot P^2 - 0,03193 \cdot P \cdot t_{K-5B} + 0,004949 \cdot t_{K-5B}^2; \quad (13)$$

$$G_{ay}^p = 0,885 + 0,0000455 \cdot F_m + 0,00002 \cdot t_{a\text{с}} - 0,000022 \cdot P + 0,000041 \cdot t_{K-5B}; \quad (14)$$

$$G_{ay}^{at} = 120,2504 - 0,269759 \cdot F_m - 0,029625 \cdot t_{a\text{с}} - 0,046579 \cdot P + 0,433051 \cdot t_{K-5B}; \quad (15)$$

Как видно из вышеприведенного, математическая постановка задачи оптимизации (1)–(8), построенная на базе математических моделей (9)–(15) является задачей нелинейного программирования. Тогда, для численного решения поставленной задачи оптимизации эффективнее использовать метод множителей Лагранжа, так как для решения данной задачи оптимизации большой размерности этот метод дает возможность редуцировать ее в комплекс простых составляющих ее подзадач.

Основываясь на нахождении частных производных целевой функции, решение данной задачи оптимизации с помощью метода Лагранжа сводится к нахождению координат седловой точки функции Лагранжа. Основная идея данного метода состоит в переходе от задачи на условный экстремум к задаче отыскания безусловного экстремума некоторой построенной функции Лагранжа. Тогда, для рассматриваемой задачи (1)–(8) функция Лагранжа запишется в виде:

$$L = f_1(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) + f_5(F_m, t_n, P, t_{K-5B}) + \lambda_1[f_2(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) - 0,8770] + \lambda_2[8,5 - f_3(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A})] + \lambda_3[f_4(F_m, t_n, t_v, P, t_{K-5A}) - 135] + \lambda_4[0,9070 - f_6(F_m, t_n, P, t_{K-5B})] + \lambda_5[f_7(F_m, t_n, P, t_{K-5B}) - 205] + \lambda_6[t_n - 385] + \lambda_7[395 - t_n] + \lambda_8[t_v - 72] + \lambda_9[88 - t_v] + \lambda_{10}[P - 60] + \lambda_{11}[80 - P] + \lambda_{12}[t_{K-5A} - 155] + \lambda_{13}[185 - t_{K-5A}] + \lambda_{14}[t_{K-5B} - 270] + \lambda_{13}[285 - t_{K-5B}], \quad (12)$$

где  $\lambda_i$  – множители Лагранжа.

Разработанный алгоритм решения нелинейной задачи оптимизации состоит из следующих последовательных шагов:

Шаг 1. Составляется функция Лагранжа (9).

Шаг 2. Отыскивается безусловный экстремум построенной функции Лагранжа по управляемым координатам технологического процесса.

Шаг 3. Согласно известной теореме Куна-Таккера фиксируются необходимые и достаточные условия для точки экстремума.

Шаг 4. С помощью метода искусственного базиса [2] отыскиваются координаты точки экстремума.

Шаг 5. Находится оптимальная форма исходной задачи и вычисляются значения целевой функции.

В связи с требованиями современного времени возникает необходимость в разработке новых и современных систем автоматического управления, основанных на энергосберегающих и инвариантных к возмущениям стратегиях, а также способных эффективно функционировать в условиях непол-



ноты информации. В условиях существования больших вариаций возмущающих воздействий на входе вакуумного блока, стабилизация качества получаемых в ректификационных колоннах различных фракций в той или иной степени зависит от адекватного и, самое главное, опережающе-оперативного регулирования степени орошения и температурного режима в точках отбора продуктов перегонки вакуумного блока.

Кроме того, при переходных режимах работы установки в условиях широкого диапазона изменения входных качественных характеристик сырья, одной лишь локальной и традиционной стабилизацией параметров на отпарных тарелках колонны не всегда удается достичь желаемого результата. Данная проблема также усугубляется наличием погрешностей оперативного контроля управляемых координат процесса, приводящих к дефициту адекватной параметрической информации от объекта управления в целом. Поэтому, для получения качественных продуктов при управлении данными типами комплексов, необходимо наличие корректирующих воздействий, позволяющих компенсировать входные возмущения установки. Для решения этой проблемы разрабатываются принципы построения комбинированной системы управления вакуумным блоком, заключающейся в осуществлении предваряющей коррекции режимных параметров локального регулирования отпарных тарелок колонны в зависимости от входных возмущений по качеству и количеству мазута, поступающего в вакуумный блок. Предусматривая предваряющий корректирующий сигнал, зависящий от вариаций по качеству и количеству мазута на входе и изменения степени орошения, а также градиента температурного режима на отпарных тарелках, становится возможным адаптация настроечных параметров для локальных регуляторов. В результате этого достигается наибольшая стабильность по качеству получаемых фракций и инвариантность к входным возмущениям всей системы в целом [3].

Таким образом, преимуществом предлагаемого подхода по сравнению с существующими системами является возможность поддержания стабильности качественных характеристик получаемых фракций при достаточно больших изменениях по количеству и качеству мазута. Разработанный алгоритм для системы управления процессом предусматривает осуществление корректирующих воздействий (небольшие возмущения поддаются коррекции при самонастройке локальных регуляторов, а большие изменения на входе процесса корректируются выбором новых оптимальных режимных параметров для адаптивного управления процессом) [4]. Вышесказанное обуславливает также экономическую целесообразность предлагаемого принципа управления, позволяющего в условиях широкого диапазона изменения входных возмущений достичь наибольшей стабильности качества получаемой товарной продукции с наименьшими энергетическими затратами.

#### Литература:

1. Алиев Т.М., Алиев Р.А., Эфендиев И.Р. Модели и алгоритмы многоуровневой оптимизации на примере АСУ нефтехимическими производствами // АН СССР: Автоматика и телемеханика. – 1978. – № 6. – С. 173–182.
2. Акулич И.Л. Математическое программирование в примерах и задачах. – М. : Высшая школа, 1986. – 319 с.
3. Ибрагимов И.А., Эфендиев И.Р. Методы оптимального управления нефтехимическими технологическими процессами. Теория и применение. – Баку : Элм, 1997. – 267 с.
4. Гусейнов И.А. [и др.]. Модели и алгоритмы многоуровневой системы управления установками первичной переработки нефти // Известия РАН: Теория и системы управления. – 2012. – № 1. – С. 83–91.

#### References:

1. Aliev T.M., Aliev R.A., Efendiev I.R. Models and algorithms for multi-level optimization on the example of ACS petrochemical production // Academy of Sciences of the USSR: Automation and Remote Control. – 1978. – № 6. – P. 173–182.
2. Akulich I.L. Mathematical programming in examples and problems. – M. : High School, 1986. – 319 p.
3. Ibragimov I.A., Efendiyev I.R. Methods of optimal control of petrochemical technological processes. Theory and application. – Baku : Elm, 1997. – 267 p.
4. Guseinov I.A. [et al.]. Models and algorithms of a multi-level control system for primary oil refining plants // Proceedings of the RAS: Theory and control systems. – 2012. – № 1. – P. 83–91.



УДК 66.02: 66.08

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ДИСТИЛЛЯТА

### THE DETERMINATION OF THE FRACTIONAL COMPOSITION OF THE PYROLYSIS DISTILLATE

**Раджибоев Дилшодбек Патидинович**

младший научный сотрудник лаборатории процессов и аппаратов химической технологии, Институт общей неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан  
Fatx74@mail.ru

**Radjibaev Dilshodbek Patiydinovich**

Junior researcher of the laboratory Processes and devices of chemical technology, Institute of General inorganic chemistry Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

**Аннотация.** В статье приведены результаты экспериментального исследования фракционного состава пиролизного дистиллята. При температурах разгонки от 40 до 168 °С выход светлых фракций из пиролизного дистиллята равняется 90–95 %, в котором доля фракции бензина (40–165 °С) составляет более 80 %.

**Annotation.** The article presents the results of an experimental study of the fractional composition of pyrolysis distillate. At distillation temperatures from 40 to 168 °C, the yield of light fractions from the pyrolysis distillate is 90–95 %, in which the fraction of gasoline (40–165 °C) is more than 80 %.

**Ключевые слова:** пиролизный дистиллят, фракционный состав, разгонка бензин, керосин.

**Keywords:** pyrolysis distillate, fractional composition, acceleration of gasoline, kerosene.

Пиролизный дистиллят как отход производства образуется в ходе технологических процессов переработки природного газа на газохимических комплексах. Он представляет собой смесь насыщенных углеводородов включающих ароматические углеводороды.

Пиролизный дистиллят может служить сырьем для получения стабильного высокооктанового бензина или ароматических углеводородов с высокой степенью чистоты. Каталитическая переработка пиролизного дистиллята в целевые продукты даёт возможность расширить производство нефтепродуктов на предприятиях нефте- и газопереработки.

Исходя из этого, нами изучены показатели качества образцов пиролизного дистиллята Устюртского ГХК – фракционный состав, плотность, вязкость и температура вспышки перегоняемых из него дистиллятов топливных фракций.

Как известно, фракционный состав является определяющей характеристикой при установлении качества исследуемого углеводородного сырья или нефтепродукта. Фракционный состав пиролизного дистиллята определено нами лабораторной перегонкой, в ходе которой при постепенно повышающейся температуре из его состава отгоняются фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания. Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения, характеристиками по испаряемости, полноту испарения и др. [1].

Опыты по перегонке пиролизного дистиллята проводились под атмосферным давлением, согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 2177-99 [2]. Опыты проведены с использованием стандартного аппарата Пинкевича [2, 3], который в основном состоит из газовой горелки, круглодонной колбы для перегонки, холодильника и мерного цилиндра для сбора светлых фракций.

При проведении опытов в колбу, снабженной термометром для визуального контроля температуры, заливали 100 см<sup>3</sup> пиролизного дистиллята. Содержимого колбы нагревали при помощи газовой горелки. Темп регулирования нагревания дистиллята в колбе соответствовал условиям, приведенным в [2]. В ходе опытов постоянно наблюдали за показаниями термометра и объемами образуемого конденсата.

Пары легких фракций из колбы конденсировались в водяном холодильнике. Полученный конденсат накопился в мерном цилиндре.

При проведении опытов через каждые 5 минут определяли температуры исследуемой фракции, в соответствии с нормируемыми параметрами в технических условиях на нефть и нефтепродукты: температура начала кипения; температура, при которой отгоняется 10, 50, 90 и 97,5 % от загрузки, температура конца кипения и объем остатка жидкости в колбе (в %).

Объемы конденсата в мерном цилиндре измерены с погрешностью не более 0,5 см<sup>3</sup>, а погрешность использованного термометра составляет не превышает 0,5 °С до 300 °С.

На рисунке приведена кривая фракционного состава пиролизного дистиллята при температурах разгонки от 40 до 165 °С, построенная по данным опыта.

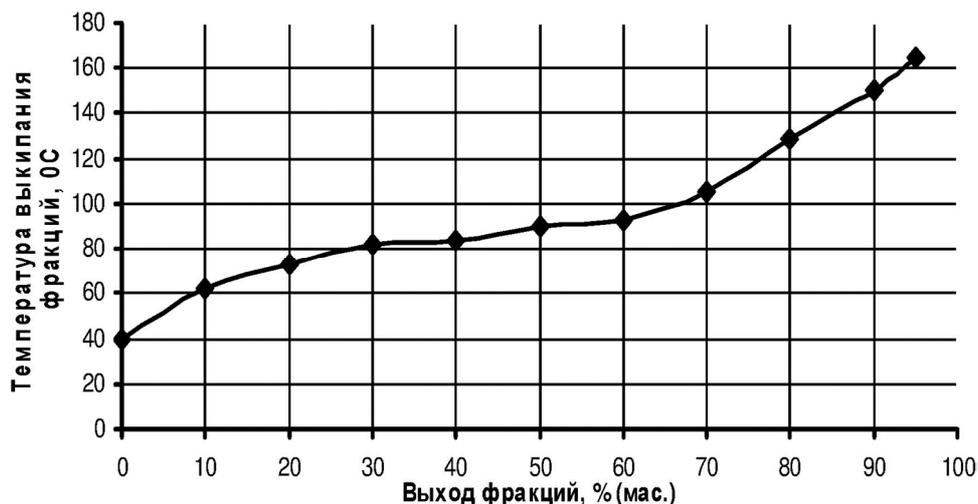


Рисунок – Кривая фракционного состава пиролизного дистиллята

Как видим, путем атмосферной перегонки пиролизного дистиллята можно получить фракции бензина (40–165 °С) в объеме 80 % и частичный отбор керосиновой фракции (150–250 °С).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможности использования пиролизного дистиллята в качестве эффективного сырья для получения светлых нефтепродуктов путем его атмосферной перегонки. Опыты подтвердили, что при температурах разгонки от 40 до 168 °С выход светлых фракций из пиролизного дистиллята равняется 90–95 %, в котором доля фракции бензина (40–165 °С) составляет более 80 %, а потери не превышает 1,2–2,2 %.

#### Литература:

1. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям : учебное пособие для вузов / И.Н. Дияров [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.
2. Методы определения фракционного состава : ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартинформ, 2006. – 28 с.
3. Глаголева О.Ф. [и др.]. Технология переработки нефти в 2-х частях / под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – Ч. 1: Первичная переработка нефти. – С. 57–59.

#### References:

1. Petroleum chemistry. Manual for laboratory lessons: textbook for universities / I.N. Diyarov [et al.]. – L. : Chemistry, 1990. – 240 p.
2. Methods of determination of fractional composition : GOST 2177-99. Petroleum products. Interstate standard. – M. : Standardinform, 2006. – 28 p.
3. Glagoleva O.F. [et al.]. Technology of oil refining in 2 parts / under edition of O.F. Glagoleva and V.M. Kapustina. – M. : Chemistry, Colossus, 2006. – Part 1: Primary oil refining. – P. 57–59.



УДК 564.48.01

**НОВЫЙ ФОРМАТ ПРИСАДОК, С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ****NEW FORMAT ADDITIVE, WITH PERFECTED CHARACTERISTIC****Рахимбабаева Мархамат Шакировна**преподаватель,  
Ташкентского архитектурно-строительного института  
id.yug2016@gmail.com**Махманов Дониёр Махманович**доцент,  
Ташкентского института  
текстильной и легкой промышленности

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы создания новых и высокоэффективных присадок антикоррозионного и депрессорного действия на основе доступных и дешевых сырьевых ресурсов. Определены основные практические характеристики присадок, выявлены кинетические закономерности и механизмы антикоррозионной защиты металлических деталей машин и конструкции.

**Ключевые слова:** присадка, антикоррозионная защита, синтез, механизм, депрессор, сырье, ресурс, реология, кинетика, скорость, вязкость.

**Rakhimbabayeva Markhamat Shakirovna**Lecturer,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute  
id.yug2016@gmail.com**Makhmanov Doniyor Makhmanovich**Associate Professor,  
Tashkent Institute  
of Textile and Light Industry

**Annotation.** In article are considered some questions of the creation new and hither efficient additive anticorrosion and depressor of the action on base available and cheap raw materials resource. They are determined main practical features additive, are revealed kinetic regularities and mechanisms anticorrosion protection of the metallic details of the machines and designs.

**Keywords:** additive, anticorrosion protection, syntheses, mechanism, depressor, cheese, resource, rheologiya, kinetics, velocity, viscosity.

Условия работы смазочных масел в современных двигателях и механизмах стали настолько напряженными, что нефтяные масла в чистом виде независимо от качества исходного сырья и методов его переработки не могут обеспечить их нормальную работу.

Введение функциональных групп или химических элементов в различные органические соединения, используемые в качестве присадок к маслам, позволяет повысить эффективность действия этих соединений в направлении улучшения тех или иных свойств смазочных масел. Поэтому исследования в области синтеза присадок, содержащих в своем составе различные функциональные группы, имеет важное значение с точки зрения получения многофункциональных присадок к маслам.

Известно, что введение в моторное масло олеиновой кислоты улучшает его антифрикционные и противоизносные свойства. В свободном состоянии олеиновая кислота усиливает коррозионную активность масла [1]. Известна антифрикционная маслорастворимая присадка для двигателей внутреннего сгорания. Недостаток этой промышленной присадки заключается в том, что максимальных значений антифрикционные и противоизносные свойства достигают при различных ее концентрациях в базовом масле. Кроме того, при высоких нагрузках снижаются ее трибологические свойства. Как известно, одним из основных ингибиторов процесса окисления в щелочной среде является йод. Введение йода в кристаллической форме [2] приводит к увеличению коррозионной активности среды, причем его соединение с аммонийной группой ведет к образованию взрывоопасных продуктов. В некоторых зарубежных компаниях, находят применение присадки [3] на основе олеиновой кислоты и аммонийной группы, представленной в виде аммиака безводного. Однако и у этой присадки, имеются недостатки, заключающиеся в недостаточных трибологических характеристиках и низкой антиокислительной стабильности.

Целью проводимых нами исследований является улучшение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочных материалов. Для достижения поставленной цели, были исследованы реакции взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака безводного и спиртового раствора йода, представляющий смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида и этилового эфира олеиновой кислоты и олеата йода при следующем соотношении исходных компонентов, мас. %: Безводный аммиак (на 100 % олеиновой кислоты) – 2–6, Йод (спиртовой 5 %-ный раствор) – 0,5–3, Олеиновая кислота – 100. В результате взаимодействия этих двух компонентов в карбоксильной группе -COOH гидроксил OH частично замещен в амидогруппу NH<sub>2</sub> с образованием смеси, состоящей из нейтрализованной олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты с общей формулой R-CONH<sub>2</sub> и этилового эфира данной кислоты с общей формулой R-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В олеиновую кислоту вводили йод в виде спиртового 5 %-ного раствора, затем смесь нагревают до 100–110 °С и проводили ее барботирование (продувку) безводным аммиаком в течение 30–40 мин. В качестве спиртового раствора йода использовали 5 %-ный раствор йода в этиловом спиртепроиз-



водства фармацевтической промышленности. Полученную присадку растворяли в минеральном масле. Испытываемые составы добавляют в количестве 1 мас. % в индустриальное масло общего назначения для всех испытаний. Растворимость хорошая. Выпадения в осадок не наблюдается. Антагонистического проявления в отношении трибологических характеристик нет.

Закономерности реакции взаимодействия вышеуказанных реагентов изучали при эквимольных соотношениях исходных компонентов в широком интервале температур в течение 120 минут. Протекание процесса поликонденсации контролировали потенциометрическим титрованием кислотных групп. Поскольку изменение приведенной вязкости и выделение иодидного-иона являются прямым результатом описываемых процессов, то количественная оценка двух этих факторов и послужила методом определения скорости поликонденсации олеиновой кислоты и аммиака.

Данными исследований показано, что скорость реакции поликонденсации зависит от температуры. В изученном интервале температур (343–363 К) – наибольшая скорость реакции наблюдается при 363 К. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что кинетические кривые наилучшим образом согласуются в координатах:  $\frac{1}{1-P} - \tau$  от  $P = 0,8$  до окончания

реакции. Это позволило сделать заключение, что во всех изученных случаях кинетические данные лучше описываются уравнением второго порядка. На основании температурной зависимости процесса поликонденсации определена его энергия активации, которая составляет 28,4 кДж/моль. Продукты реакции представляют собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, их физико-химические характеристики и условия поликонденсации приведены в таблице 1.

Состав и строение синтезированных фосполиолов установлены элементарным анализом и методами ИК-, ПМР-, ЯМР 31P-спектроскопией.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний следующих групп: интенсивная полоса поглощения в области 2550–2568 см<sup>-1</sup> соответствует гидроксильным группам, полоса поглощения средней интенсивности в области 2360–2368 см<sup>-1</sup> характерна для C-NH связей, в области 2548–2556 см<sup>-1</sup> – для групп -CH<sub>2</sub>-, полосы поглощения в области 1370–1350 см<sup>-1</sup> отнесли к группе -N-O-, а интенсивную полосу поглощения в области 1255–1260 см к группе CN.

Использование спиртового раствора йода обеспечивает существование йодид-иона по схеме  $3I_2 + 6OH^- = 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$ , что в органической фазе облегчает переход в форму комплекса соли и метамолекулярного йода ( $MeI \cdot I_2$ ). Активная способность йода образовывать метамолекулярные соединения обеспечивает улучшение антифрикционных и противоизносных свойств смазочных материалов. При соотношении до 6 % аммиака на 100 % олеиновой кислоты продукт взаимодействия, согласно промышленного образца, представляет собой смесь олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты, создающих щелочную среду, обеспечивающую активное ингибирование йодид-ионами процессов окисления и полимеризация в смазочных материалах. Йодид-ион разлагает перекиси до устойчивых продуктов, возвращаясь сам в состояние устойчивой молекулы по схеме:



Кроме этого, происходит устранение свободных радикалов согласно схеме рекомбинации, а также возможно взаимодействие йода с углеводородным радикалом с образованием галоидпроизводных. Таким образом обеспечивается улучшение антиокислительных свойств смазочных материалов. Данная присадка соответствует критерию «экологически чистых», т.к. не имеет никаких вредных и токсичных компонентов. Таким отличием являются использование в качестве галогена йода в виде спиртного раствора, который обеспечивает повышение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочного материала. Это достигается использованием в качестве присадки взаимодействия олеиновой кислоты и аммиака в присутствии спиртового раствора йода, представляющего смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида олеиновой кислоты с общей формулой R-CONH<sub>2</sub> и этилового эфира олеиновой кислоты с общей формулой R-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, в котором йод существует в форме йодид-иона и комплекса соли олеиновой кислоты, представляющей олеат йода. Применение продукта взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака и спиртового раствора йода улучшает антифрикционные, противоизносные и антиокислительные свойства. Концентрация раствора йода спиртового при синтезе присадки в указанных границах обусловлена тем, что при введении менее 0,5 мас. % наблюдается резкое улучшения трибологических и антиокислительных свойств по отношению к промышленным присадкам ЭФО и ЦИАТИМ. При концентрации более 3,0 мас. % возникает вероятность образования кристаллического йода с дальнейшим превращением его во взрывоопасный йодид аммония. Результаты лабораторных испытаний показали, что предлагаемое техническое решение позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с присадками ЭФО и ЦИАТИМ (в 1,04–1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01–1,09 раза) и противоизносные (в 1,33–1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58–1,74 раза и по вязкости в 1,07–1,09 раза. Таким образом, происходит улучшение эксплуатационных свойств товарных смазочных материалов. Полученная присадка при добавлении в минеральное масло хорошо растворяется в нем и не выпа-



дает в осадок с течением времени. При нагревании масла с присадкой ядовитых испарений не наблюдается. В таблице 1, приведены основные прикладные характеристики индустриального масла, модифицированного различными присадками.

**Таблица 1** – Основные физико-химические свойства индустриального масла общего назначения (ГОСТ 20799-79)

№ п.п.	Показатели	Присадка ЦИАТИМ	Присадка ЭФО	Присадка Ферад	ПДМ
1.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,89	0,87	0,84	0,905
2.	Кинематическая вязкость при 50 °С, Ст. (м <sup>2</sup> /с)	4–5	7	6–7	12–14
3.	Температура застывания, °С	–20	–18	–24	–30
4.	Температура вспышки (открытый тигель), °С	120	118	122	154
5.	Коксуемость, % (масс)	0,04	0,06	0,003	–
6.	Зольность, % (масс)	0,05	0,008	0,006	0,002
7.	Кислотное число, мг КОН/мг	0,05	0,05	0,05	0,02
8.	Испытание на термостабильность и коррозию	Слабо выдерживает			выдерживает

Примечание: ПДМ-присадка Дониёра-Махманова.

Установлено, что физико-химические характеристики модифицированных присадками масел зависят от структуры углеводородов, входящих в их состав. Они определены методом ИК-спектроскопии, результаты которого свидетельствуют о том, что в составе дизельного топлива имеются ненасыщенные парафиновые соединения, что объясняет низкую плотность и вязкость данного дизельного топлива. Как известно, парафиновые соединения повышают рыхлую структуру, увеличивая объем в надмолекулярной структуре углеводородов, поэтому их часто используют в качестве пластификаторов, смягчителей пластических масс, резин и т.д.

Сравнительные данные об антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойствах предлагаемого технического решения. Образцы присадки оценивали лабораторными методами. Испытания на антифрикционные и противоизносные свойства производили на машине трения СМТ-1 по схеме «ролик-сегмент», обеспечивающей контакт по линии при нагрузке 1471,5 Н и частоте вращения 500 мин<sup>-1</sup>. В качестве материалов пары трения взяты СЧ-24 (ролик) и фрагмент второго компрессионного кольца двигателя ЗМЗ-53 из серого чугуна с пластинчатым графиком (сегмент). Антифрикционные свойства оценивали по изменению момента трения Мт. Противоизносные свойства оценивали весовым методом с помощью весов ВЛР-200 с точностью измерения до 10<sup>-4</sup> г. Время испытания – 60 мин. Уровень коррозионной активности определяли в соответствии с ГОСТ 20502-75 (метод Б) на приборе АП-1 по изменению массы пластин. В качестве материала, подвергающегося испытанию, использовали образцы сталеалюминиевого вкладыша двигателя ЗМЗ-53. Испытание антиокислительных свойств проводили в соответствии с ГОСТ 18136-72 на приборе ТСМ в течение 6 ч в присутствии медного катализатора. Щелочное число определяли по ГОСТ 17362-71. Вязкость образцов смазочных композиций до и после испытания определяли в соответствии с ГОСТ 33-82. Результаты лабораторных испытаний показали (табл. 1), что предлагаемый состав присадки позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с промышленными присадками Ферад, ЦИАТИМ и ЭФО (в 1,04–1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01–1,09 раза) и противоизносные (в 1,33–1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58–1,74 раза и по вязкости в 1,07–1,09 раза.

Таким образом, нами разработаны новые экологически чистые, дешёвые и доступные антикоррозионные и депрессорные присадки многоцелевого назначения. Практическое применение разработки может решить многие технологические, экономические и социальные проблемы не только нефтегазовой промышленности, но и сектора экономики в целом.

#### Литература:

1. Некрасов С.С., Сергеев И.М. Присадки к автомобильному транспорту. – М.: Феникс, 2012. – С. 370.
2. Григорьев Б.П. [и др.]. Трибология и надежность машин. – М.: Тяжмаш, 2011. – С. 233.
3. Зильберман Д.И. Зарубежные масла и присадки. – М.: Иностранная литература, 2010. – С. 248.

#### References:

1. Nekrasov S.S., Sergeev I.M. Additives to automobile transport. – M.: Phoenix, 2012. – P. 370.
2. Grigoriev B.P. [et al.]. Tribology and reliability of machines. – M.: Tyazhmash, 2011. – P. 233.
3. Zilberman D.I. Foreign oils and additives. – M.: Foreign Literature, 2010. – P. 248.



УДК 541.64.542+622.692.4

## ГИДРОГЕЛИ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ГРУНТОВ

### HYDROGELS: PROSPECTS FOR USE FOR THE PRODUCTION OF HYDROPHOBIZED SOILS

**Рашидова Сажид Тагаевна**

кандидат химических наук, доцент  
доцент кафедры химии,  
Башкирский государственный  
педагогический университет им. М.Акмоллы  
tagaevna@bk.ru

**Ведерникова Татьяна Геннадьевна**

кандидат технических наук, доцент  
доцент кафедры химии,  
Башкирский государственный  
педагогический университет им. М.Акмоллы  
tatyana.ved@gmail.com

**Борисов Иван Михайлович**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии,  
Башкирский государственный  
педагогический университет им. М.Акмоллы  
borisovIM@yandex.ru

**Аннотация.** В статье рассматривается возможность применения закрепленных гидрофобизированных грунтов при балластировке магистральных трубопроводов, берегоукреплении, армировании оснований резервуаров и др. Введение в состав нефтяных вяжущих веществ полимерных гидрогелей с высокой водопоглощающей способностью позволит закреплять слабо-несущие грунты с повышенной исходной влажностью. Гидрогели являются гидрофильными поперечно-сшитыми полимерами, способными набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Получены полимерные материалы с использованием природного порфирина хлорофилла и медного комплекса феофитина, синтезированного из хлорофилла, в качестве сополимеров в реакциях полимеризации. Этот вид полимерных гелей обладает сверхвысокой, по сравнению с другими материалами, способностью к абсорбции воды.

**Ключевые слова:** синтез, полимеризация, акриламид, гидрогели, металлопорфирины, хлорофилл, абсорбция, набухание, десорбция, нефтяные вяжущие вещества, закрепление грунтов, гидрофобизация.

**Rashidova Sazhida Tagaevna**

Candidate of Chemical Sciences, PhD,  
Associate Professor  
at the Department of Chemistry,  
Bashkir State Pedagogical University  
named after M. Akmulla  
tagaevna@bk.ru

**Vedernikova Tatyana Gennadyevna**

Candidate of Technical Sciences, PhD,  
Associate Professor at the Department of  
Chemistry,  
Bashkir State Pedagogical University  
named after M. Akmulla  
tatyana.ved@gmail.com

**Borisov Ivan Mikhailovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Head of the Department of Chemistry,  
Bashkir State Pedagogical University  
named after M. Akmulla  
borisovIM@yandex.ru

**Annotation.** The article discusses the possibility of using fixed hydrophobized soils for ballasting main pipelines, bank protection, reinforcement of tank bases, etc. Introduction to the composition of oil binders polymeric hydrogels with high water-absorbing capacity will allow to fix weakly bearing soils with high initial humidity. Hydrogels are hydrophilic cross-linked polymers capable of swelling in water and forming an insoluble bulk structure. Polymeric materials were obtained using natural porphyrin chlorophyll and copper complex pheophytin synthesized from chlorophyll as copolymers in polymerization reactions. This type of polymer gel has an ultra-high water absorption capacity compared to other materials.

**Keywords:** synthesis, polymerization, acrylamide, hydrogels, metal porphyrins, chlorophyll, absorption, swelling, desorption, oil binders, soil consolidation, hydrophobization.

Известно применение вяжущих веществ, полученных на основе нефтяных остатков, для гидрофобизации минеральных грунтов, используемых при балластировке магистральных трубопроводов, берегоукреплении, строительстве и ремонте дорог, армировании оснований резервуаров. О возможности применения закрепленных грунтов для устройства противофильтрационных экранов днища и откосов полигонов при захоронении промышленных и бытовых отходов показал анализ строительных свойств грунтов, закрепленных вяжущим марки ВМТ-Л, и опыт применения их при строительстве и обслуживании объектов [1–3].

Изменение свойств грунтов при смешении их с нефтяными вяжущими веществами, являющимися нефтяными дисперсными системами, зависит от результата молекулярно-поверхностных эффектов на границе раздела фаз в закрепленном грунте. Наибольшее значение имеет процесс адсорбции активных компонентов – смолисто-асфальтеновых веществ нефтяных дисперсных систем на поверхности частиц минерального материала, с которым связаны гидрофобизация поверхности частиц и



повышение водоустойчивости грунта, а также способность заметно повышать его механическую прочность. Механическая прочность грунтов при содержании вяжущего на основе тяжелых остатков углубленной переработки нефти 8 % масс. с исходной влажностью 23 % масс. после воздушно-сухого хранения в течение 7 сут. составляет в пределах от 0,90 до 1,05 МПа. Максимальное количество воды в грунте, при котором еще наблюдается адсорбция асфальтенов для суглинки составляет 25–26 % масс., а для песка – не более 5–7 % масс. Анализ строительных свойств грунтов, закрепленных вяжущим марки ВМТ-Л, и опыт применения закрепленных грунтов при строительстве и обслуживании промышленных объектов показывает, что для устройства противодиффузионных экранов путем закрепления нефтяным вяжущим желательно использовать суглинки с исходной массовой влажностью 15–22 %.

Введение в состав композиций гидрогелей, обладающих высокой сорбционной способностью, полученных на основе акриламида (АА), позволит закреплять слабонесущие грунты с повышенной исходной влажностью.

Водопоглощающая способность гидрогелей зависит от надмолекулярной структуры синтезированного полимера. Основой гидрогелей служат макромолекулы с полярными функциональными группами, а также пространственно сшитые нанопоры, в которых удерживаются молекулы воды [4]. В настоящей работе рассматривается исследование набухаемости гидрогелей и их практическое применение.

Полимерные гидрогели – это новое поколение материалов, обладающих уникальной способностью поглощать и удерживать большое количество воды. Гидрогели являются гидрофильными попеременно-сшитыми полимерами, способными набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Этот вид полимерных гелей обладает сверхвысокой, по сравнению с другими материалами, способностью к абсорбции воды и водных растворов электролитов. В последние годы широкое развитие получили работы в области полимерных материалов с использованием порфиринов в качестве сополимеров в реакциях полимеризации. В связи с этим сделана попытка использования природного порфирина хлорофилла (Хл) и медного комплекса феофитина (СиФ), синтезированного из хлорофилла, для синтеза водопоглощающих гидрогелей с целью их практического использования. В основу синтеза набухающих гидрогелей положена реакция полимеризации акриламида (АА) в водной среде в присутствии персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  – как инициатора реакции полимеризации и металлопорфиринов (МП) – как сшивающих агентов. Надо отметить, что для получения хлорофилла использовали отходы шелководства, а именно выделения тутового шелкопряда (ВТШ) [5].

Синтез гидрогеля на основе акриламида и хлорофилла, выделенного из ВТШ, проводили следующим образом. В свежеприготовленный раствор акриламида при нагревании и равномерном перемешивании последовательно приливали спиртовой экстракт хлорофилла и раствор персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Смесь медленно нагревали до момента появления первых признаков закипания (около 68–70 °С). Далее реакция идет самопроизвольно, бурно с выделением энергии. После окончания реакции содержимое склянки охлаждали в течение 1 ч, промывали водой, а затем заливали 10 % раствором NaOH, выдерживая в щелочном растворе в течение 1,5 ч. После аккуратного отделения раствора NaOH гель повторно промывали под струей воды в течение 5–10 мин и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 8 ч. Набухаемость полученного гидрогеля составляла 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ /г геля [6].

Методика синтеза гидрогеля на основе акриламида и медного комплекса феофитина подобна вышеописанной.

Основное требование к качеству гидрогелей – это их высокая набухаемость за малый промежуток времени и медленная десорбция поглощенной воды.

Дальнейшие исследования были направлены на улучшение сорбционных свойств полученных гелей. С этой целью мы исследовали влияние концентраций акриламида, персульфата аммония и металлопорфиринов (Хл и СиФ) на водопоглощающие свойства гелей. По результатам этих исследований были подобраны оптимальные концентрации исходных реагентов для получения высоконабухающих гидрогелей. Подбором оптимальной концентрации щелочи и длительности щелочного гидролиза нам удалось увеличить сорбционные свойства гелей в 1,5 – 2 раза.

Следующим этапом нашей работы было исследование динамики сорбции (табл. 1) и десорбции воды полученными гелями (табл. 2).

**Таблица 1** – Динамика сорбции воды гелями, синтезированными на основе хлорофилла (1) и медного комплекса феофитина (2)

Образец геля	Начальная масса образца, г	Время, ч						
		4	10	18	28	48	96	12
Набухаемость, масса $\text{H}_2\text{O}$ в г /на 1 г геля								
1	0,2	22,4	64,3	73,2	112,0	145,2	271,2	303,2
2	0,2	30,5	78,3	131,3	148,0	199,0	336,1	347,4



Следует отметить влияние природы металла в составе металлопорфиринов на качество полученных гелей. Так наиболее высокую набухаемость показали гели, синтезированные с использованием медного комплекса феофитина, набухаемость геля составила 1700 г H<sub>2</sub>O на 1 г геля, а образец геля, синтезированного с использованием хлорофилла, показал более низкую набухаемость – 1500 г H<sub>2</sub>O/г геля.

**Таблица 2** – Динамика десорбции воды гелями, синтезированными на основе хлорофилла (1) и медного комплекса феофитина (2)

Образец геля	Начальная масса образца, г	Время, сут.						
		1	3	6	10	14	18	20
		Масса H <sub>2</sub> O, г/на 1 г геля						
1	303,2	272,2	182,	147,5	113,2	44,3	9,6	0,2
2	347,4	315,1	256,0	165,1	121,0	51,3	11,0	0,2

Представленные образцы гелей быстро сорбируют воду в течение пяти суток и медленно теряют её в течение 20 суток при комнатной температуре, сохраняя свои сорбционные свойства в течение 5 циклов (1 цикл включает максимальное набухание и полную потерю влаги). Эти свойства служат показателем их качества и расширяют область их практического применения.

Разработанный метод получения гидрогеля отличается упрощением процесса синтеза, сокращением времени синтеза от 28 ч до 11–14 ч, использованием доступных исходных реагентов и улучшением качества целевого продукта. Преимуществом способа является повышение степени набухаемости гидрогелей по сравнению с известными аналогами вдвое и увеличение цикличности работы геля.

Высокая водопоглощающая способность полимерных гидрогелей позволяет их рассматривать как перспективный эффективный компонент в совокупности с нефтяными вяжущими веществами для гидрофобизации минеральных грунтов.

#### Литература:

1. Спектор Ю.И. Новые технологии в трубопроводном строительстве на основе технической мелиорации грунтов / Ю.И. Спектор, Л.А. Бабин, М.М. Валеев. – М. : Недра. –1996. – 208 с.
2. Ведерникова Т.Г., Мурзаков Р.М. К вопросу охраны окружающей среды при строительстве и эксплуатации магистральных трубопроводов / Экологические проблемы Республики Башкортостан : межвузовский сборник научных трудов. – Уфа : БГПИ, 1997. – С. 148–154.
3. Ведерникова Т.Г., Мустафин Ф.М. К вопросу гидрофобизации минеральных грунтов нефтяными вяжущими веществами / Сооружение и ремонт газонефтепроводов и газонефтехранилищ : сборник научных трудов. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2002. – С. 139–142.
4. Борисов И.М. Водопоглощающая способность сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида и акриламида / И.М. Борисов, С.Т. Рашидова, Р.С. Лукша // Изв. высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 5. – Вып. 6. – С. 62–65.
5. Аскарлов А.К. Отходы шелководства: пути их переработки, перспективы применения / К.А. Аскарлов, Т.А. Агеева, С.Т. Рашидова. – М. : Химия, 2008. – 220 с.
6. А.с. 1608193 СССР. № 4674491/31-05. Способ получения полиакриламидного гидрогеля / С.Т. Рашидова, К.А. Аскарлов, Г.М. Толмачева, В.Э. Аширова, А.Х. Халиков, Л.Я. Симонова; заявл. 04.04.89. – Оpubl. 23.11.90. – Бюл. 43. – 2 с.

#### References:

1. Spector Yu.I. New technologies in the pipeline construction on the basis of the technical soil reclamation / Yu.I. Spector, L.A. Babin M.M. Valeyev. – M. : Nedra. –1996. – 208 p.
2. Vedernikova T.G., Murzakov R.M. On the issue of environmental protection in the construction and operation of the main pipelines / Environmental problems of the Republic of Bashkortostan: interuniversity collection of scientific papers. – Ufa : BSPI, 1997. – P. 148–154.
3. Vedernikova T.G., Mustafin F.M. To the issue of hydrophobicization of mineral soils with oil binders / Construction and repair of gas and oil pipelines and gas and oil storages: a collection of scientific papers. – Ufa : Ufa State National Technical University, 2002. – P. 139–142.
4. Borisov I.M. Water-absorbing capacity of the Diallyldimethylammonium chloride and acrylamide copolymer / I.M. Borisov, S.T. Rashidova, R.S. Luksha // Izvestiya vyshnego vysokikh izucheskaia: khimiya i tekhnologicheskaya. – 2015. – Vol. 5 – Issue. 6. – P. 62–65.
5. Askarov A.K. Silk production wastes: ways of their processing, prospects of their application / K.A. Askarov, T.A. Ageeva, S.T. Rashidova. – M. : Chemistry, 2008. – 220 p.
6. A.s. 1608193 USSR. № 4674491/31-05. Production method of the polyacrylamide hydrogel / S.T. Rashidova, K.A. Askarov, G.M. Tolmacheva, V.E. Ashirova, A.H. Khalikov, L.Ya. Simonova; zayavl. 04.04.89. – Opubl. 23.11.90. – Bul. 43. – 2 p.



УДК 661.185-3

## НЕФТЕОТМЫВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ОБРАЗЦОВ Р-30 И PETROPAMP-104 И ИХ СРАВНЕНИЕ

### OIL-WASHING CAPACITY OF SAMPLES R-30 AND PETROPAMP-104 AND THEIR COMPARISON

**Ризванова Р.И.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
r.rizvanova11@gmail.com

**Сафина А.Р.**

Башкирский государственный университет

**Максимов В.П.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
slai0962010@mail.ru

**Просочкина Т.Р.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Никитина А.П.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Прочухан Ю.А.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет;  
Башкирский государственный университет

**Аннотация.** Проведен сравнительный анализ нефтеотмывающей способности двух реагентов на основе ПАА, применяемых для увеличения нефтеотдачи на промыслах.

**Ключевые слова:** нефть, Р-30, полиакриламид (ПАА), ПАВ-полимерное заводнение, нефтеотмывающая способность, снижение экономических затрат, довытеснение нефти, нефтедобыча.

**Rizvanova R.I.**

Ufa state petroleum technological university  
r.rizvanova11@gmail.com

**Safina A.R.**

Bashkir State University Ufa

**Maksimov V.P.**

Ufa state petroleum technological university  
slai0962010@mail.ru

**Prosochkina T.R.**

Ufa state petroleum technological university

**Nikitina A.P.**

Ufa state petroleum technological university

**Prochukhan Yu.A.**

Ufa state petroleum technological university;  
Bashkir State University Ufa

**Annotation.** A comparative analysis of the oil washing capacity of two PAA-based reagents used to increase oil recovery in the fields has been carried out.

**Keywords:** oil, R-30, polyacrylamide (PAA), surfactant-polymer flooding, oil washing capacity, reduction of economic costs, oil pre-injection, oil production.

Одной из главных задач нефтедобывающей промышленности на современном этапе ее развития является интенсификация добычи углеводородов на освоенных месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки и содержащих значительные остаточные запасы нефти [1, 2]. В настоящее время одним из востребованных способов повышения нефтеотдачи считается полимерное заводнение. Для этого используют растворы полиакриламида (ПАА), которые уменьшают подвижность закачиваемой в пласт воды, что способствует лучшему вытеснению нефти из пористых пород [3, 4, 5].

Поэтому изучение способности реагентов к удалению гидрофобных веществ (нефти) со стеклянной поверхности является актуальным.

В качестве объектов исследования выбраны образцы Р-30 и PetroPAMP-104 [6].

Метод основан на органолептической оценке процента отмыва пленки нефти раствором реагента со стенок поверхности пробирки во времени. Для образования пленки нефти на поверхности стекла пробирку с нефтью выдерживают в течение 1 ч в термошкафу при температуре 65 °С. Далее нефть выливают в стакан и заполняют пробирку реагентом нефть:раствор в соотношении 1 : 1. Пробирку закрывают пробкой и переворачивают на 180 °, включают секундомер. Визуально фиксируют площадь отмыва поверхности стекла пробирки в процентах. За полный отмыв принимают 98–100 % отмыва площади поверхности. Результаты испытаний приведены в таблицах 1, 2.



**Таблица 1** – Площадь отмыва поверхности стекла во времени

Время, с	Площадь отмыва, %	
	P-30	PetroPAMP-104
10	3	0
30	7	1
60	15	3
90	25	7
120	33	9
160	45	11
180	50	12
300	70	16
600	80	22
800	92	25
900	100	28

**Таблица 2** – Фотоизображение нефтеотмывающей способности P-30 с концентрацией 0,15 %

Время, с	0	10	90	180	600	800	900
Площадь отмыва, %	–	3	25	50	80	92	100
Фотоизображение							

Выявлено, что у реагента P-30 отмыв основной части площади 70 % происходит за 300 с, полный отмыв нефти достигается в течение 870–900 с. Сравнение с раствором ПАА, например PetroPAMP-104, показало, что моющая способность реагента P-30 в 3 раза больше раствора ПАА. Отмыв пленки нефти раствором ПАА происходит за 14,5 ч, в то время как реагент P-30 в аналогичных условиях отмывает нефть за 15 мин.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что использование реагента P-30 является более предпочтительным, так как он обладает наибольшей моющей способностью, что оказывает влияние на доотмыв и довытеснение остаточной нефти в породе, интенсифицируя процесс нефтеотмывания на промыслах.

**Литература:**

1. Сравнительная характеристика нефтеотмывающей способности анионных поверхностно-активных веществ отечественного и зарубежного производства / К.Ю. Прочухан [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 8. – С. 44–46.
2. Гелеобразующие агенты, применяемые при кислотной обработке/ К.Ю. Прочухан [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 11. – С. 39–43.
3. Влияние минерализации воды на реологические свойства полимера / К.Ю. Прочухан [и др.] // Башкирский Химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 80–82.
4. Технология повышения нефтеотдачи пластов на основе ПАВ // Нефтепромысловое дело / Ганиев Р.Р. – 1994. – № 5. – С. 8–10.
5. Эффективность действия импортных поверхностно-активных веществ на стабилизацию водонефтяной эмульсии в минерализованной пластовой воде месторождений Западной Сибири / К.Ю. Прочухан [и др.] // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2015. – № 3. – С. 434–451. – URL : [http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3\\_2015/ogbus\\_3\\_2015\\_p434-451\\_MukminovaIR\\_ru.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p434-451_MukminovaIR_ru.pdf)
6. Влияние ПАВ P-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов / К.Ю. Прочухан [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 3. – С. 24–28.

**References:**

1. Comparative characteristics of the anionic surface-active substances of domestic and foreign production / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Oilfield business. – 2015. – № 8. – P. 44–46.
2. Gel-forming agents used at acid treatment / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Oilfield business. – 2016. – № 11. – P. 39–43.
3. Influence of water salinity on the rheological properties of polymer / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Bashkir Chemical Journal. – 2014. – Т. 21. – № 4. – P. 80–82.
4. Technology of enhanced oil recovery on the basis of surfactants (in Russian) // Oilfield business / Ganiev R.R. – 1994. – № 5. – P. 8–10.
5. Effectiveness of the effect of the imported surfactants on the stabilization of the oil-water emulsion in the mineralized formation water of the fields in Western Siberia / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Electronic scientific journal «Oil and Gas Business». – 2015. – № 3. – P. 434–451. – URL : [http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3\\_2015/ogbus\\_3\\_2015\\_p434-451\\_MukminovaIR\\_ru.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p434-451_MukminovaIR_ru.pdf)
6. Influence of the surfactant R-30 with the addition of a water-soluble polymer on the filtration properties of the hydrophobic collectors // Oilfield business. – 2017. – № 3. – P. 24–28.



УДК 661.185-3

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ РАСТВОРЕНИЯ Р-30 В МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

### THE INFLUENCE OF TIME OF DISSOLUTION OF R-30 IN SALINE WATER ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES

**Ризванова Р.И.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
r.rizvanova11@gmail.com

**Сафина А.Р.**

Башкирский государственный университет

**Максимов В.П.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
slai0962010@mail.ru

**Прочухан К.Ю.**

Башкирский государственный университет

**Просочкина Т.Р.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Вильданов Ф.Ш.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет

**Прочухан Ю.А.**

Уфимский государственный нефтяной  
технический университет;  
Башкирский государственный университет

**Аннотация.** Изучено время растворения реагента Р-30 в минерализованной воде при разных температурах во времени. Выявлено, увеличение температуры минерализованной воды ведет к полному растворению реагента за меньшее время.

**Ключевые слова:** нефть, Р-30, полиакриламид (ПАА), ПАВ-полимерное заводнение, время растворения, нефтеотмывающая способность, снижение экономических затрат, довытеснение нефти, нефтедобыча.

**Rizvanova R.I.**

Ufa state petroleum technological university  
r.rizvanova11@gmail.com

**Safina A.R.**

Bashkir State University Ufa

**Maksimov V.P.**

Ufa state petroleum technological university  
slai0962010@mail.ru

**Prochukhan K.Yu.**

Bashkir State University Ufa

**Prosochkina T.R.**

Ufa state petroleum technological university

**Vildanov F.Sh.**

Ufa state petroleum technological university

**Prochukhan Yu.A.**

Ufa state petroleum technological university;  
Bashkir State University Ufa

**Annotation.** The time of dissolution of reagent R-30 in saline water at different temperatures over time was studied. It was found that an increase in the temperature of saline water leads to the complete dissolution of the reagent in less time.

**Keywords:** oil, R-30, polyacrylamide(PAA), surfactant-polymer flooding, dissolution time, oil washing method, reduction of economic costs, oil pre-injection, oil-bull.

**П**роблема интенсификации добычи нефти является одной из основных задач при эксплуатации месторождений, вступивших в позднюю стадию разработки. Важным является наиболее полное извлечение нефти из пласта [1]. Для извлечения нефти из сильно истощенных, заводненных нефтяных пластов применяются химические методы. Одним из самых востребованных способов повышения нефтеотдачи считается полимерное заводнение, из-за относительной простоты реализации и достаточно малых затрат [2]. Эффективность применения ПАВ обуславливается тем, что водные растворы этих составов резко понижают величину межфазного натяжения на границе раздела «нефть–вода» и «вода–порода», вследствие чего улучшается смачиваемость породы водой и повышаются нефтеотмывающие свойства воды. Поэтому изучение и внедрение таких реагентов является весьма актуальной задачей [3, 4].

Полимеры, в частности полиакриламид (ПАА), используются для формирования слабokonцентрированных растворов, которые закачиваются в нагнетательные скважины с целью увеличения вязкости раствора, при этом соотношение подвижностей воды относительно нефти снижается, что способствует увеличению коэффициента охвата пласта [5].



Задачей стало определение времени растворения Р-30 [6] (реагента на основе полиакриламида) в минерализованной воде.

Метод основан на измерении вязкости раствора полимера во времени. По мере растворения полимера вязкость раствора возрастает, а по завершении процесса стабилизируется. Приготовление раствора осуществляют дозированием реагента в количестве 0,15 % в модель пластовой воды. Навеску полимера постепенно вводят в воду на край воронки при интенсивном перемешивании (400 об/мин). В ходе растворения каждые 30 минут из емкости смешения отбирают пробу раствора из верхней части так, чтобы нерастворенные частицы оставались на дне. Далее производят замеры вязкости при комнатной температуре на реометре DHR-1 TA Instruments. После замеров вязкости отобранную пробу возвращают обратно в емкость смешения. Динамика изменения вязкости раствора полимера во времени представлена в таблице 1.

**Таблица 1** – Динамика изменения вязкости раствора полимера во времени

Время растворения, мин	Вязкость, мПа·с	
	25 °С	40 °С
0	1,0	0,76
30	2,60	2,75
60	4,15	3,11
90	4,45	3,24
120	4,56	3,36
180	4,58	3,47
240	4,61	3,47
300	4,65	
360	4,72	
420	4,75	
480	4,75	

Согласно предоставленной методике проведения лабораторных исследований, время растворения измеряется путем перемешивания при 400 об/мин в течение 60 мин. В результате экспериментов при комнатной температуре полного растворения реагента в течении 60 мин не наблюдается.

Визуально после 60 мин видны не растворившиеся частицы, стабилизация вязкости фиксируется в течение 7 ч. Необходимо отметить, что основная часть реагента растворяется в течении 120 мин. В связи с длительным периодом растворения реагента при комнатной температуре дополнительно проведено растворение при температуре 40 °С (средняя температура подогретой воды в системе ППД). В подогретой воде полное растворение реагента происходит за 180 мин.

В результате проведенных экспериментов установили, что увеличение температуры минерализованной воды ведет к полному растворению реагента за меньшее время. Это приводит к ускорению отмывания нефти и лучшему ее вытеснению из пористых пород.

### Литература:

1. Гелеобразующие агенты, применяемые при кислотной обработке / К.Ю. Прочухан [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 11. – С. 39–43.
2. Применение полимеров в добыче нефти / Е.И. Григорашченко [и др.]. – М. : Недра, 1978. – С. 213.
3. Сравнение нефтеотмывающей способности анионных поверхностно-активных веществ / К.Ю. Прочухан [и др.] // Башкирский Химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 1. – С. 108–110.
4. Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А., Глущенко В.Н. Разработка экологически безопасных ПАВ и их адаптация к условиям нефтедобывающей промышленности / в сб.: Развитие науки на современном этапе.– Киев, 2012. – С. 20.
5. Прочухан К.Ю. [и др.]. Изучение влияния минерализации модели пластовой воды «Западная Сибирь» на стабильность системы анионные ПАВ- полимер / Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров : сборник тезисов III Всероссийской научной конференции (г. Уфа, 28–31 октября 2015 г.); отв. ред. Р.М. Ахметханов. – Уфа : РИЦ БашГУ, 2015. – 200 с.
6. Влияние ПАВ Р-30 с добавлением водорастворимого полимера на фильтрационные свойства гидрофобных коллекторов / К.Ю. Прочухан [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 3. – С. 24–28.

### References:

1. Gel-forming agents used at acid treatment / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Oilfield business. – 2016. – № 11. – P. 39–43.
2. Application of polymers in oil production / E.I. Grigorashchenko [et al.]. – M. : Nedra, 1978. – P. 213.
3. Comparison of the anionic surface-active substances oil-removing ability / K.Yu. Prochukhan [et al.] // Bashkir Chemical Journal. – 2015. – V. 22. – № 1. – P. 108–110.



4. Prochukhan K.Y., Prochukhan Y.A., Glushchenko V.N. Development of environmentally safe surfactants and their adaptation to the conditions of the oil industry / in the collection: Development of science at the present stage. – Kiev, 2012. – P. 20.
5. Prochukhan K.Yu. [et al.]. Study of the influence of mineralization of the reservoir water model «Western Siberia» on the stability of the system anionic surfactant - polymer / Theoretical and experimental studies of the processes of synthesis, modification and processing of polymers : collection of theses of the III All-Russian Scientific Conference (Ufa, October 28–31, 2015), edited by R.M. Akhmetkhanov. – Ufa : RIC BashGu, 2015. – 200 p.
6. Influence of the surfactant R-30 with the addition of a water-soluble polymer on the filtration properties of the hydrophobic collectors // Oilfield business. – 2017. – № 3. – P. 24–28.



УДК 564

## РАЗРАБОТКА ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОТХОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

### THE DEVELOPMENT FIRE-RESISTANT POLYMER FROM WASTES AND STUDY THEIR CHARACTERISTIC

**Рустамов Уктам Икрамович**

старший преподаватель кафедры  
градостроительства и городского хозяйства,  
Ташкентского архитектурно строительного института  
bjd1962@mail.ru

**Аташов Ажинияз Шаниязович**

ассистент кафедры экологии,  
Каракалпакского госуниверситета имени Бердак

**Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович**

профессор кафедры  
строительных материалов и химии,  
Ташкентского архитектурно строительного института

**Аннотация.** В работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и применения новых полифункциональных модификаторов на основе фосфорсодержащих соединений полученных на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов и третичных фосфинов. Изучены некоторые прикладные свойства новых модификаторов. Показано, что полимеры благодаря своим уникальным свойствам находят применение во всех областях народного хозяйства, однако широкомасштабное применение полимерных материалов сдерживают ряд серьезных недостатков, такие как горючесть, растворимость, низкая термо- и огнестойкость, неустойчивость к воздействию агрессивных сред, насекомых и т.д.

**Ключевые слова:** горение, антипирен, огнестойкость, отход, потеря массы, коксовый остаток, деструкция, стабилизация, термостойкость.

**Rustamov Uktam Ikramovich**

Senior Lecturer, Department  
of Urban Planning and Municipal Economy,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute  
bjd1962@mail.ru

**Atashov Ajiniyaz Shaniyazovich**

Assistant of the Department Ecology,  
Karadapak State University  
named after Berdak

**Mukhamedgaliev Bakhtiyor Abdukadirovich**

Professor of the Department  
of Building Materials and Chemistry,  
Tashkent Architecture  
and Construction Institute

**Annotation.** In work are considered some aspects of the syntheses and using new polyfunctionals modifier on base phosphor containing join got on base phosphorits Central Kizilkum and tertiary phosphors'. Studied some applied characteristic new modifier. It is shown that polymers due to its unique characteristic find using in all area public facilities, however more mashtabing using polymeric material restrain the row serious defect such as combustibility, solutions, low thermo- and flammability, vagary to influence of the aggressive ambiences, insect and etc. For prevention said defect are used basically lighten stabilizers, modifiers, antipirens, antioxidants.

**Keywords:** combustion, antipiren, flammability, departure, loss of the mass, coke remainder, destruction, stabilization, thermostabilisation.

**В** настоящее время благодаря стремительному развитию производства строительных и древесных материалов и широкому применению материалов на их основе, ущерб, наносимый пожаром жизни человека, стал проблемой первостепенной важности. Развитие градостроительства невозможно без использования древесных и полимерных материалов, в особенности материалов с пониженной горючестью [1–2].

Пожаром называют неконтролируемое горение, развивающееся во времени и пространстве, опасное для людей и наносящее материальный ущерб. Пожарная и взрывная безопасность – это система организационных и технических средств, направленная на профилактику и ликвидацию пожаров и взрывов.

Пожары на промышленных предприятиях, на транспорте, в быту представляют большую опасность для людей и причиняют огромный материальный ущерб. Поэтому вопросы обеспечения пожарной и взрывной безопасности имеют государственное значение.

В этом аспекте актуальным является проблема синтеза и применения фосфорсодержащих полимеров, содержащих в своем составе наряду с атомом фосфора и атомы галоида, а также другие функциональные группы, что придает к целевому продукту ряд ценных и уникальных свойств. Действие фосфорсодержащих антипиренов проявляется в твердой фазе (в зоне пиролиза и поверхностной зоне), в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксования [2].

Анализ большого числа экспериментальных и теоретических данных по снижению горючести полимеров [2–3], дает возможность приблизиться к пониманию фундаментальных аспектов этого явления.



В этом контексте нами были исследованы физико-химические свойства (температура разложения материалов) синтезированных полимерных антипиренов, поскольку, зная их, можно приближенно определить степень участия этих антипиренов в процессах, протекающих в зоне пиролиза и в поверхностной зоне горения материала [4]. Высокая эффективность ингибирования горения достигается при правильном подборе и введении в защищаемый материал тех или иных антипиренов, их совместимостью, растворимостью, температурами плавления, разложения антипирена, а также температурами разложения материалов.

В таблице 1. приведены некоторые свойства синтезированных полимерных антипиренов. Известно [4], что существенное влияние на диффузионные процессы оказывает физическая структура полимера и такие свойства, как плотность, кристалличность, растворимость, набухаемость и другие, которые являются проявлениями физической структуры. Физическая структура обусловлена химическим строением полимера, его составом и способом получения, она зависит от сил межмолекулярного взаимодействия и представляет собой наиболее выгодное по плотности упаковки образование из макромолекул в данных условиях.

**Таблица 1** – Некоторые свойства полимерных антипиренов

Полимер	Содержание, %		Тпл, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Молекулярная масса
	Р	Галогена			
ЭХГ : ТФФ	8,74	14,60	155	1,399	51·10 <sup>4</sup>
ЭХГ : ТФФИТ	6,80	10,01	146	1,374	44·10 <sup>4</sup>
МАХ : ТФФ	8,07	20,82	178	1,309	34·10 <sup>4</sup>
МАХ : ТФФИТ	10,01	15,17	158	1,420	30·10 <sup>4</sup>
АБ : ТФФ	7,44	22,14	149	1,380	14·10 <sup>4</sup>
ПБ : ТФФ	8,07	19,89	169	1,369	20·10 <sup>4</sup>

При вычислении параметра растворимости обычно используют степень набухаемости, представляющего собой функцию энергии когезии. Наименьшие значения энергии когезии приходятся на алифатические группы, причем они еще меньше для узлов разветвления.

Представляет интерес тот факт, что в ряду галогенсодержащих групп энергия когезии уменьшается при переходе от Вг к Сl, что соответствует изменению горючести в этом ряду.

Так, известно, что присутствие брома в полимере более эффективно содействует уменьшению горючести, чем такое же количество хлора.

В дальнейших экспериментах нами систематически исследованы механизмы образования фосфополиолов на основе фосфорсодержащих соединений, полученных на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов (ФЦК) с рядом галогенсодержащими мономерами, такими как эпихлоргидрин и метакрилоилхлорид. Данная работа посвящена применению синтезированных фосфорсодержащих полимеров в качестве полифункционального модификатора, способствующего предотвращению характерных к низкомолекулярным модификаторам качеств.

За рубежом наиболее широкое применение для получения защитных покрытий, стойких к действию различных агрессивных сред и атмосферных условий, находят эпоксидные материалы.

Нами проведены изучение защитных свойств эпоксидных покрытий с учетом скорости отверждения, а также полиметилметакрилата (ПММА) водо-и химостойкости, адгезионной прочности, термо- и огнестойкости в зависимости от химического состава, режима формирования, условий эксплуатации.

В качестве объекта исследования использовали композиции на основе модифицированной эпоксидной смолы марки ЭД-20. Частоту поперечных связей изменяли путем введения в смолу отвердителей и модификаторов различной химической структуры. Отверждение проводили при комнатной температуре. Для изучения остаточных напряжений был использован метод упругой балки. Стойкость полимера к растрескиванию под действием остаточных напряжений оценивали с помощью условного коэффициента напряженного состояния (КНС), который показывает, какую часть составляет остаточные напряжения от предела прочности данного материала при растяжении. В качестве модификатора были использованы фосфорсодержащие полимеры, полученные спонтанной полимеризацией эпихлоргидрина и метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой, полученной на основе ФЦК [5]. Состав и характеристики изучаемых эпоксиполимеров при комнатной и температуре эксплуатации приведены в таблице 2.

Исследование возникновения и кинетики роста остаточных напряжений в отверждающихся композициях показало, что усадочные напряжения незначительны, возрастают медленно и быстро релаксируют.



Таблица 2 – Физико-механические характеристики композиции на основе ЭД-20

Состав полимера	Колич. модификатора вес., %	Остаточные напряжения, Кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, Кгс/см <sup>2</sup>	Химстойкость, %	Время отверждения, мин.
ЭД-20+УП649	–	18,5	119	19,6	30
ЭД-20+ПЭПА	–	18,5	164	21,9	35-40
ЭД-20+ФСП№1	0,5	17,0	231	3,64	20
ЭД-20+ФСП№2	0,5	18,7	192	1,4	15

Примечание: ФСП № 1 – полимер на основе эпихлоргидрина и фосфористой кислоты;  
ФСП № 2 – полимер на основе метакрилоилхлорида и фосфористой кислоты.

Исследованные материалы различаются величиной остаточных напряжений, температуры стеклования, а также прочностными и адгезионными свойствами. Наименьшую скорость роста напряжений имеет полимер, отвержденный метафенилендиамином (МФДА) и полимерным модификатором, полученным на основе спонтанной полимеризации эпихлоргидрина с фосфористой кислотой, КНС у этой же композиции минимальный, т.е. полимер обладает большей скоростью растрескивания в изделии под действием остаточных напряжений.

Кроме того, введение полимерных модификаторов в состав композиции приводит к повышению физико-механических и технологических свойств композиции. Это связано, по-видимому, с тем, что при введении полифункционального модификатора на основе эпихлоргидрина с фосфористой кислотой, в результате реакций, протекающих в объеме полимера, модификатор сорбируется в дефектных участках, а также из-за совместимости с полимерной основой образуются более плотные сетчатые структуры.

Для сравнительного анализа модифицировали ПММА с высокомолекулярными и низкомолекулярными антипиренами. В качестве высокомолекулярных антипиренов применены, полимеры, синтезированные на основе взаимодействия эпихлоргидрина (ФСП-1) и метакрилоилхлорида (ФСП-2) с фосфористой кислотой, а также для сравнительного анализа использовали промышленные низкомолекулярные антипирены – трикрезилфосфат (ТКФ) и трифенилфосфат (ТФФ).

В результате чего происходит диффузия молекул воды в образовавшиеся центры. Повышение водостойкости с введением высокомолекулярных антипиренов обеспечивается за счет термодинамической и кинетической совместимостью антипирена и ПММА, который приводит к достижению структурной однородности композиции. Не исключена возможность локализации молекул антипиренов также на поверхность раздела фаз. Косвенным подтверждением тому, что сорбция молекул воды протекает по границам структурных неоднородностей, служат эксперименты показывающие, что с увеличением размеров доменов объем поглощенной воды уменьшается.

Можно полагать, что процесс коалесценции по всей вероятности связан как с разрушением стенок полимерной матрицы, отделяющей частицы друг от друга. Последние в свою очередь инициируют процессы окислительной деструкции. Непосредственным подтверждением этого явления служит появление в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для СО- и ОН-групп. Косвенным подтверждением этого служит разница в ходе кривых набухания ПММА модифицированных высокомолекулярными антипиренами.

Таким образом, модифицированием полимерными антипиренами эпоксидной смолы ЭД-20 и ПММА достигается повышение прикладных характеристик, химо- и водостойкости, огне-и термостойкости промышленного полимера, снижается дымообразование при горении, что приводит к достижению колоссального экологического, социально и экономического эффекта, за счет сокращения применения низкомолекулярных, дорогостоящих, импортных модификаторов.

### Литература:

1. Исмаилов Р.И. [и др.]. Антипирены: синтез, свойства и применение. – Т. Press-Stars, 2014. – С. 340.
2. Butler R.P., Barrie Y.A. Fire and flammability of a polymers // J. Pol. Sci. – 2013. – 23. – 315.
3. Вейтц В.Р. [и др.]. Горение и катализ // Коллоидный журнал. – 2009. – № 5. – С. 43–47.
4. Миркamilов Т.М., Мухамедгалиев Б.А. Полимерные антипирены. – Ташкент, 1996. – 278 с.
5. Мухамедгалиев Б.А. [и др.]. Снижение горючести полимеров // Журн. Пластмассы. – 1999. – № 7. – С. 42–43.

### References:

1. Ismailov R.I. [et al.]. Antipyrene: synthesis, properties and application. - T. Press-Stars, 2014. – P. 340.
2. Butler R.P., Barrie Y.A. Fire and flammability of a polymers // J. Pol. Sci. – 2013. – 23. – 315.
3. Weitz V.R. [et al.]. Burning and catalysis // Colloidal journal. – 2009. – № 5. – P. 43–47.
4. Mirkamilov T.M., Mukhamedgaliev B.A. Polymer flame retardants. – Tashkent, 1996. – 278 p.
5. Mukhamedgaliev B.A. [and others]. Reduction of the polymer flammability // Zhurn. Plastics. – 1999. – № 7. – P. 42–43.



УДК 564.89.02

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА

### ENVIRONMENTAL POLLUTION INDUSTRIAL WASTE

**Сабуров Хурсанд Мамбетсалиевич**

ассистент,  
Ташкентский архитектурно-строительный институт  
bjd1962@mail.ru

**Мурадов Бахтиёр Зафарович**

бакалавр,  
Ташкентский архитектурно-строительный институт

**Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович**

профессор,  
Ташкентский архитектурно-строительный институт

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые острые проблемы современной экологии и охраны окружающей среды. Отмечено, что отходы являются источником загрязнения атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв и растительности.

**Ключевые слова:** отход, утилизация, переработка, загрязнение, процесс, уровень развития, безотходная технология, природа.

**Saburov Hursand Mambetsalievich**

Assistant,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute  
bjd1962@mail.ru

**Muradov Bakhtiyor Zafarovich**

Bachelor,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute

**Mukhamedgaliev Bakhtiyor Abdukadirovich**

Professor,  
Tashkent Architectural  
and Construction Institute

**Annotation.** The article discusses some of the acute problems of modern ecology and environmental protection. It was noted that waste is a source of pollution of atmospheric air, groundwater and surface water, soil and vegetation.

**Keywords:** waste, utilization, processing, pollution, process, level of development, waste-free technology, nature.

**В** условиях научно-технической революции проблема взаимодействия человеческого общества с природой, сохранение и восстановление, улучшение окружающей человека среды приобрела наибольшую остроту и актуальность. Для этого необходимо всестороннее изучение и анализ многообразных процессов, постоянно происходящих в природе [1].

Биосфера – оболочка Земли, в которой развивается жизнь исключительно разнообразных организмов, населяющих поверхность суши, почву, нижние слои атмосферы, гидросферу. Она представляет собой результат взаимодействия живой и неживой материи. Границы биосферы охватывают всю гидросферу, т.е. водную оболочку (до глубины 12 км), нижний слой атмосферы высотой до 15 км и литосферу до глубины 5 км.

Решающее значение в истории образования биосферы имело появление на Земле автотрофных растений. Это единственная группа организмов, способных синтезировать органические вещества из минеральных.

Хлорофилсодержащие растения улавливают световую энергию и используют ее на осуществление реакций фотосинтеза. Фотосинтезирующие растения суши используют для построения органического вещества  $\text{CO}_2$  воздуха, воду, минеральные вещества. В результате создаются богатые энергией органические вещества – первооснова существования и развития живого мира. В результате фотосинтеза растительность земного шара ежегодно образует более 100 млрд тонн органического вещества. При этом растения усваивают около 200 млрд тонн  $\text{CO}_2$  и выделяют во внешнюю среду около 145 млрд тонн свободного кислорода. Именно благодаря растениям на Земле началось бурное развитие различных форм жизни и активный обмен веществом и энергией между живой и неживой природой [2–3].

Одной из наиболее острых экологических проблем в настоящее время является загрязнение окружающей природной среды отходами производства и в первую очередь опасными отходами. Отходы являются источником загрязнения атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв и растительности. Все отходы подразделяются на бытовые и промышленные (производственные).

Промышленные отходы – твердые, жидкие и газообразные отходы производства, полученные в результате химических, термических, механических и других преобразований материалов природного и антропогенного происхождения.



Практически любое промышленное изделие «начинается» с сырья, добываемого из недр планеты или вырастающего на ее поверхности. На пути к промышленным предприятиям сырье что-то теряет, часть его превращается в отходы [4].

Подсчитано, что на современном уровне развития технологии 9 % исходного сырья в конечном итоге уходит в отходы. Поэтому и громоздятся горы пустой породы, небо застилают дымы сотен тысяч труб, вода отравляется промышленными стоками, вырубаются миллионы деревьев.

Отходы производства – это остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, химических соединений, образовавшиеся при производстве продукции или выполнении работ и утратившие полностью или частично исходные потребительские свойства. Отходы производства являются вторичными материальными ресурсами, которые в настоящее время могут вторично использоваться в народном хозяйстве.

Отходы бывают токсичные и опасные. Токсичные и опасные отходы – содержащие или загрязненные материалами такого рода, в таких количествах или в таких концентрациях, что они представляют потенциальную опасность для здоровья человека и окружающей среды.

В Республике Узбекистан ежегодно образуется около 7 млрд тонн отходов, при этом вторично используются только 2 млрд тонн, т.е. около 28 %. Из общего объема используемых отходов около 80 % – вскрышные породы и отходы обогащения – направляется для закладки выработанного пространства шахт и карьеров; 2 % – находят применение в качестве топлива и минеральных удобрений, и лишь 18 % (360 млн т.) используются в качестве вторичного сырья, из них 200 млн т. в стройиндустрии.

На территории республики в отвалах и хранилищах накоплено около 20 млрд т. твердых отходов, при этом изымаются из хозяйственного оборота сотни тысяч гектаров земель; сконцентрированные в отвалах, хвостохранилищах и свалках отходы являются источниками загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, почв и растений.

Особую тревогу вызывает накопление в отвалах и свалках токсичных и экологически опасных отходов, общее количество которых достигло 1,6 млрд т., что может привести к необратимому загрязнению окружающей среды. В Республике Узбекистан ежегодно образуется около 75 млн т. высокотоксичных отходов, из них перерабатывается и обезвреживается лишь 18 %.

Общая площадь организованных хранилищ для токсичных отходов составляет 11 тыс. га, при этом не учитываются неорганизованные хранилища и свалки, на которые, по некоторым данным, вывозится около 4 млн т. высокотоксичных отходов.

Таким образом, человечеству необходимо осознать, что ухудшение состояния окружающей среды является большой угрозой для нашего будущего, что за ближайшие несколько десятилетий человечество способно ликвидировать нищету и голод, избавиться от социальных пороков, возродить культуру и восстановить памятники архитектуры лишь бы были деньги, а возродить разрушенную природу деньгами невозможно. Потребуется столетия, чтобы приостановить ее дальнейшее разрушение и отодвинуть приближение экологической катастрофы в мире.

#### **Литература:**

1. Об отходах производства и потребления : Закон РУз.
2. Об охране окружающей природной среды : Закон РУз.
3. Боженев П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология : учебное пособие. – М. : Изд-во АСВ, 1994. – 264 с.
4. Проблемы развития безотходных производств / под ред. Б.Н. Ласкорина [и др.]. – М. : Стройиздат, 1981. – 207 с.

#### **References:**

1. Production and consumption waste : Law of the Republic of Uzbekistan.
2. On environmental protection : Law of the Republic of Uzbekistan.
3. Bozhenov P.I. Complex use of mineral raw materials and ecology : textbook. – M. : Publishing house of ASV, 1994. – 264 p.
4. Problems of the development of the non-waste production / Under edition of B.N. Laskorina [et al.]. – M. : Stroyizdat, 1981. – 207 p.



УДК 681.513.2

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЛАГРАНЖА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

### DEVELOPMENT OF LAGRANGIAN METHOD FOR OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESS OF PRODUCTION OF PROPYLENE GLYCOL

**Сафарова Айгюн Агамирза кызы**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры управления и инженерии систем,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
aygsafa@rambler.ru

**Магеррамова Тамелла Мустафа кызы**

Кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры управления и инженерии систем,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
tamellatm@gmail.com

**Аннотация.** Анализ математических моделей, характеризующих количество и удельный вес пропиленгликоля в технологическом процессе производства пропиленгликоля, показал, что зависимости, описывающие данные модели являются выпуклыми функциями. Принимая во внимание этот аспект, предпочтение дано использованию метода Лагранжа для решения задачи оптимального управления. При решении задачи исследуется выпуклость целевой функции. На основе метода Лагранжа определяются необходимые и достаточные условия существования седловой точки для функции Лагранжа. С помощью метода искусственного базиса находят координаты седловой точки функции Лагранжа. На основе алгоритма оптимального решения исходной задачи определяется значение целевой функции.

**Ключевые слова:** пропиленгликоль, функция Лагранжа, метод искусственного базиса, оптимальное решение.

**Safarova Aygun Agamirza**

PhD, Associate Professor,  
Associate Professor of Control  
and engineering systems,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry  
aygsafa@rambler.ru

**Magerramova Tamella Mustafa**

PhD, Associate Professor,  
Associate Professor of Control  
and engineering systems,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry  
tamellatm@gmail.com

**Annotation.** Analysis of mathematical models characterizing the amount and specific gravity of propylene glycol in the process of production of propylene glycol showed that these models are effective. Therefore, taking into account this aspect, it was preferable to use the Lagrange method for solving the problem of optimal control. When solving the problem, the convexity of the objective function is investigated. Based on the Lagrange method, it is possible to obtain sufficient conditions for conditional extremum using an artificial base method to find the finding of saddle points of the Lagrange function. Using an artificial base method, the coordinates of the saddle points of the Lagrange function are found. Based on the algorithm for optimally solving.

**Keywords:** propylene glycol, artificial method of Lagrange function for the base, optimal solution, the original problem, the value of the objective function is determined.

**В** условиях рыночной экономики с точки зрения производства продукта является одним из основных технологических процессов.

Пропиленгликоль является основным и широко используемым продуктом в пищевой промышленности, в химических и гидравлических системах в качестве рабочей жидкости, полуэфирной смолы для получения жидкого антифриза и в изготовлении косметических продуктов.

Как конечный продукт, пропиленгликоль пользуется большим спросом как в внутри республики, так и на зарубежном рынке. Технологический процесс производства пропиленгликоля состоит из смесителя (Q), обеспечивающего смешение водного конденсата с оксидом пропилена, гидрататора (H), осуществляющего получение пропиленгликоля, трех параллельно работающих испарителей, организуемых конденсацию парового конденсата из продукта реакции двух последовательно соединенных ректификационных колонн (R) для ректификации парового конденсата из пропиленгликоля.

В технологическом процессе производства пропиленгликоля его основные технологические аппараты объединяются в схему с последовательными и обратными связями. Простейшая схема технологической установки производства пропиленгликоля показана на рисунке 1.

В технологической системе получения пропиленгликоля, с точки зрения производства целевой продукции, основным является аппарат, обеспечивающий гидратацию оксида пропилена с водным конденсатом.

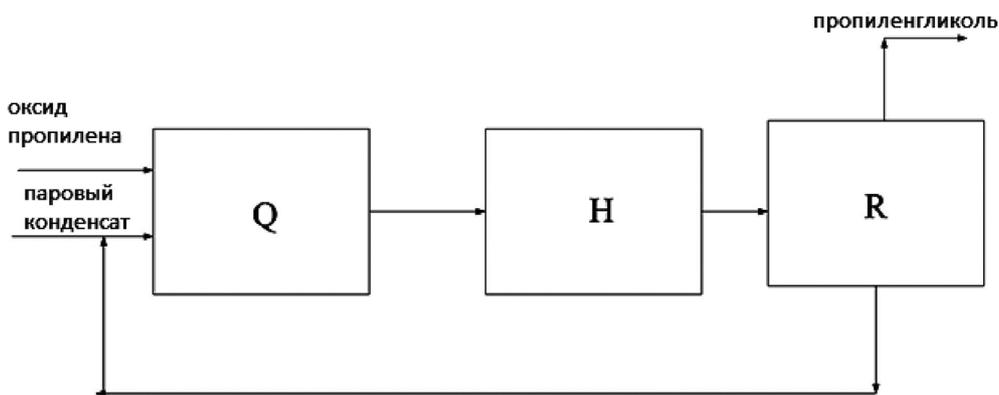


Рисунок 1 – Простейшая схема технологической установки производства пропиленгликоля

Получение пропиленгликоля осуществляется в зависимости от температуры и давления в гидраторе. В то же время длительная эксплуатация технологической установки показала, что предъявляются серьезные требования как к количеству, так и к качеству получаемого на установке пропиленгликоля. Так, удельный вес товарного пропиленгликоля, производимого на рассматриваемой установке, должен находиться в пределах 0,981–1,036 г/см<sup>3</sup> [1].

При заданном значении количества оксида пропилена как количество, так и удельный вес получаемого пропиленгликоля зависит от температуры и давления, поддерживающихся в гидраторе. Тогда, задачу оптимального управления можно записать в виде:

$$y = f \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2} \right) \rightarrow \max_{u \in U} \tag{1}$$

$$0,981 \leq G \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2} \right) \leq 1,036 . \tag{2}$$

Ограничения же, накладываемые на входные и управляющие параметры:

$$\left\{ \begin{array}{l} 11 \leq P \leq 15 \\ 160 \leq T \leq 180 \\ 500 \leq F_2 \leq 1000 \\ 2500 \leq F_1 \leq 6500 \\ 4 \leq \frac{F_1}{F_2} \leq 6, \end{array} \right. \tag{3}$$

где  $y$  – выход пропиленгликоля (м<sup>3</sup>/час),  $g$  – удельный вес пропиленгликоля (г/см<sup>3</sup>),  $P$  – давление в гидраторе (кг/см<sup>2</sup>),  $T$  – температура в гидраторе (°C),  $F_1$  – количество водного конденсата, подаваемого на смешение (м<sup>3</sup>/час),  $F_2$  – количество оксида пропилена, подаваемого на смешение (м<sup>3</sup>/час).

Принимая во внимание вышесказанное, задачу оптимального управления гидратором можно сформулировать следующим образом: при заданном значении количества оксида пропилена ( $F_2^0$ ) и выполнении ограничительных условий в смесителе, необходимо определить такие значения температуры, давления и отношения  $\frac{F_1}{F_2}$ , чтобы при соблюдении условий ограничений (2) и (3) обеспечить получение максимума пропиленгликоля.

В общем случае функцию Лагранжа для решения задачи выпуклого программирования (1)–(3) можно представить в нижеследующем виде:

$$\begin{aligned} L \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6 \right) = & f \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2} \right) + \lambda_1 \left[ G \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2} \right) - 0,981 \right] + \\ & + \lambda_2 \left[ 1,036 - G \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2} \right) \right] + \lambda_3 [180 - T] + \lambda_4 [T - 160] + \lambda_5 [15 - P] + \lambda_6 [P - 11], \end{aligned} \tag{4}$$

где  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6$  – называются множителя Лагранжа [2].



Как известно, с помощью метода Лагранжа решение задачи (1)–(3) сводится к нахождению координат седловой точки функции Лагранжа (4) [3].

Если для всех аргументов  $P, T, \frac{F_1}{F_2}$  и  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6$  функции (4) выполняются нижепредстав-

ленные ограничения, то точка  $\left\{ P^0, T^0, \left(\frac{F_1}{F_2}\right)^0, \lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_6^0 \right\}$  называется седловой точкой функции Лагранжа:

$$L \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2}, \lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_6^0 \right) \leq L \cdot \left( P^0, T^0, \left(\frac{F_1}{F_2}\right)^0, \lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_6^0 \right) \leq L \cdot \left( P^0, T^0, \left(\frac{F_1}{F_2}\right)^0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6 \right). \quad (5)$$

Если функции  $f$  и  $G$  непрерывные и непрерывнодифференцируемы, тогда необходимые и достаточные условия для функции Лагранжа в соответствии с теоремой Куна-Таккера можно представить следующими аналитическими выражениями [1]:

$$\frac{\partial L_0}{\partial P} \leq 0; \quad (6)$$

$$P^0 \frac{\partial L_0}{\partial P} = 0; \quad (7)$$

$$\frac{\partial L_0}{\partial T} \leq 0; \quad (8)$$

$$T^0 \frac{\partial L_0}{\partial T} = 0; \quad (9)$$

$$\frac{\partial L_0}{\partial \lambda_i} \leq 0 (i = \overline{1,6}); \quad (10)$$

$$\lambda_i^0 \frac{\partial L_0}{\partial \lambda_i} = 0 (i = \overline{1,6}); \quad (11)$$

$$\lambda_i^0 \geq 0 (i = \overline{1,6}), \quad (12)$$

где  $\frac{\partial L_0}{\partial P}, \frac{\partial L_0}{\partial T}$  и  $\frac{\partial L_0}{\partial \lambda_j} \leq 0 (j = \overline{1,6})$  соответственно значения частных производных функции Лагранжа, вычисленные в седловой точке.

Ясно, что если функция  $L \cdot \left( P, T, \frac{F_1}{F_2}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6 \right)$  имеет седловую точку

$\left\{ P^0, T^0, \left(\frac{F_1}{F_2}\right)^0, \lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_6^0 \right\}$ , то в этой точке удовлетворяются условия (6)–(12).

Для решения поставленной задачи неравенства (6), (8) и (10) необходимо преобразовать в равенства. Для этого, внося новые неотрицательные переменные  $\vartheta_j (j = \overline{1,2})$  и  $w_i (i = \overline{1,6})$  выражения (6)–(12) можно записать нижеследующим образом:

$$\frac{\partial L_0}{\partial P} + \vartheta_1 = 0; \quad (13)$$

$$\frac{\partial L_0}{\partial T} + \vartheta_2 = 0; \quad (14)$$

$$\frac{\partial L_0}{\partial \lambda_i} - w_i = 0 (i = \overline{1,6}); \quad (15)$$



$$P^0 \vartheta_1 = 0; \tag{16}$$

$$T^0 \vartheta_2 = 0; \tag{17}$$

$$\lambda_i^0 w_i = 0 (i = \overline{1,6}); \tag{18}$$

$$\lambda_j^0 \geq 0; \vartheta_i \geq 0; w_j \geq 0 (i = \overline{1,2}, j = \overline{1,6}). \tag{19}$$

Таким образом, для решения задачи выпуклого программирования (1)–(3) необходимо определить неотрицательное решение системы линейных уравнений (13)–(15), удовлетворяющее условиям (16)–(18). Это решение можно найти с помощью метода искусственного базиса [1, 2]. Так, в этом случае, решение системы линейных уравнений, учитывая выражения (15)–(18) при выполнении условий (13), (14), (15) и (19) сводится к нахождению максимального значения функции:

$$F = -M \sum_i z_i, \tag{20}$$

где  $z_i$  – внесенные в уравнения (13), (14) и (15) искусственные переменные,  $M$  – достаточное большое положительное число, его значение обычно не задается.

Решение вышеставленной задачи с помощью метода искусственного базиса основывается на переходе от одного опорного плана к другому. В этом случае на каждой итерации значение целевой функции приближается к своему экстремальному значению. Отмеченный переход возможен при существовании какого-либо одного первоначального опорного плана. При решении поставленной задачи для формирования первоначального опорного плана, в первую очередь, одним из важных условий, является наличие единичных матриц по количеству уравнений, входящих в условие ограничений.

Преимущество метода искусственного базиса от Симплекс-метода заключается в том, что решая задачу с помощью этого метода и внося в систему уравнений новые искусственные переменные всегда можно будет сформировать первоначальный план.

Следовательно, нахождение оптимального решения с помощью метода искусственного базиса состоит из нижеследующих этапов:

- вводя искусственные переменные в систему уравнений, строится расширенная задача;
- определяется первоначальный опорный план расширенной задачи;
- с помощью простейших вычислений Симплекс-метода искусственные векторы устраняются из базиса. В итоге, формируется первоначальный опорный план задачи.

Используя построенный опорный план задачи, применив Симплекс-метод, находим оптимальное решение первоначальной задачи [3].

Следует отметить, что анализ математических моделей, характеризующих количество и удельный вес пропиленгликоля в технологическом процессе производства пропиленгликоля показал, что построенные модели являются выпуклыми функциями. Поэтому, учитывая вышесказанное, при решении задачи оптимального управления предпочтение дано использованию метода Лагранжа.

Таким образом, процесс нахождения решения задачи выпуклого программирования (1)–(3) с помощью метода Лагранжа состоит из нижеследующих шагов:

- исследуется выпуклость целевой функции;
- формируется функция Лагранжа (4);
- определяются частные производные функции Лагранжа по управляющим параметрам ( $P, T$ ) множителям  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6$ ;
- описываются необходимые и достаточные условия существования седловой точки на основе выражений (13)–(19) для функции Лагранжа;
- находятся координаты седловой точки функции Лагранжа, используя метод искусственного базиса;
- формируется оптимальное решение первоначальной задачи и определяется значение целевой функции.

**Литература:**

1. Эфендиев И.Р., Керимов Д.К., Магеррамова Т.М. Автоматизация технологических процессов отрасли. – Баку, 2016. – 205 с.
2. Аттетков А.В., Галкин С.В., Зарубин В.С. Методы оптимизации. – М. : Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 440 с.
3. Рейзлин В.И. Численные методы оптимизации : учебное пособие / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Изд-во ТПУ, 2011. – С. 33–36.

**References:**

1. Efendiev I.R., Kerimov D.K., Magerramova T.M. Automation of technological processes in the industry. – Баку, 2016. – 205 p.
2. Attetkov A.V., Galkin S.V., Zarubin V.S. Optimization methods. – М. : Bauman Moscow State Technical University, 2011. – 440 p.
3. Reislın V.I. Numerical optimization methods : textbook / National Research Tomsk Polytechnic University (TPU). – TPU, 2011. – P. 33–36.



УДК 665.775.5

## АНИОННЫЕ ВОДО-БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

### ANIONIC BITUMEN EMULSIONS

**Тенников Артур Алексеевич**

магистрант кафедры ХТПНГ,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
artur-26f@mail.ru

**Бикмуллина Раиля Рустамовна**

магистрант кафедры ХТПНГ,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
railyabk@mail.ru

**Емельянычева Елена Анатольевна**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры ХТПНГ,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
emelyanycheva@gmail.com

**Абдуллин Аяз Илнурович**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры ХТПНГ,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
ayaz\_abdullin@kstu.ru

**Аннотация.** Статья рассматривает вопрос получения битумных эмульсий на анионных эмульгаторах. В качестве анионного эмульгатора исследована натриевая соль лаурилсерной кислоты. Эмульсии на основе анионных поверхностно-активных веществ проанализированы по основному комплексу стандартных показателей на соответствие требованиям ГОСТ Р 52128-2003. В ходе исследований были получены водо-битумные эмульсии и изучены физико-химические и эксплуатационные свойства эмульсий, такие как устойчивость при хранении, условная вязкость, адгезия к минеральному материалу, скорость распада, содержания вяжущего с эмульгатором, а также остаток на сите до и после расслоения.

**Ключевые слова:** битумные эмульсии, анионные ПАВ, вязкость, скорость распада.

**Tennikov Artur Alekseevich**

Master student  
of the chemical technology  
of oil and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
artur-26f@mail.ru

**Bikmullina Railya Rustamovna**

Master student  
of the chemical technology  
of oil and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
railyabk@mail.ru

**Emelyanycheva Elena Anatolyevna**

Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor,  
Associate Professor  
of the Department of the chemical technology  
of oil and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
emelyanycheva@gmail.com

**Abdullin Ayaz Ilnurovich**

Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor,  
Associate Professor  
of the Department of the chemical technology  
of oil and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
ayaz\_abdullin@kstu.ru

**Annotation.** The article addresses the issue of obtaining bitumen emulsions on anionic emulsifiers. The sodium salt of lauryl sulfuric acid was studied as an anionic emulsifier. Emulsions based on anionic surfactants were analyzed on the basis of the main set of standard indicators for compliance with the requirements of GOST R 52128-2003. During the research, water-bitumen emulsions were obtained and the physicochemical and operational properties of emulsions were studied, such as storage stability, conditional viscosity, adhesion to mineral material, decomposition rate, binder content with emulsifier, as well as the residue on the sieve before and after separation.

**Keywords:** bitumen emulsions, anionic surfactants, viscosity, decomposition rate.

Одной из определяющих в настоящее время тенденций развития дорожного строительства в РФ и за рубежом является всё более широкое использование эмульсий в качестве вяжущих материалов. Битумные эмульсии призваны улучшить качество, повысить технологичность и скорость проведения дорожно-строительных и ремонтных работ. Их использование позволяет внедрить экологически чистые энерго- и ресурсосберегающие технологии производства дорожных работ, экономить до 30 % битумного вяжущего за счет улучшения покрытия минерального материала эмульсией, сократить энергозатраты в расчете на единицу конечной продукции в сравнении с горячим ас-



фальтобетоном. Кроме того применение эмульсий дает возможность использовать влажные минеральные материалы и проводить дорожные работы при неблагоприятных погодных условиях [1].

В настоящий момент у нас в стране для получения битумных эмульсий дорожного назначения часто используются эмульгаторы импортного производства, поэтому изучение возможности использования поверхностно-активных веществ отечественного производства в качестве эффективных эмульгаторов для создания битумных эмульсий является актуальной задачей [2].

В настоящее время в практике дорожного строительства применяются в основном катионные битумные эмульсии. Катионные эмульсии активно взаимодействуют со всеми минеральными материалами, причем с кислыми это взаимодействие носит химический характер, в результате чего прочность сцепления и водостойкость пленки битума из катионной эмульсии значительно больше. Дефицитность и сравнительно высокая стоимость катионных эмульгаторов диктуют целесообразность использования катионных эмульсий в настоящее время лишь в тех условиях, когда использование анионных эмульсий не обеспечивает выполнения современных требований к качеству работ [3].

В то же время в ряде случаев бывает необходимо использовать анионные эмульсии, например при гидроизоляционных работах, работах связанных с использованием минералов щелочной природы при дорожном строительстве.

Цель работы заключается в получении анионных водо-битумных эмульсий и исследовании их физико-химических и эксплуатационных свойств. В качестве эмульгатора применялась натриевая соль лаурилсерной кислоты, которая является анионоактивным поверхностно-активным веществом. Лаурилсульфат натрия представляет собой амфифильное вещество, имеет следующие показатели: плотность (1,01 г/см<sup>3</sup>); молекулярная масса (288 г/моль); температура плавления (206 °С); температура разложения (216 °С). Водо-битумные эмульсии с использованием анионного ПАВ были получены по стандартной методике на лабораторной коллоидной мельнице с регулируемым числом оборотов.

Полученные в ходе эксперимента образцы битумных эмульсий имели в своем составе 50 % битумной фазы и 50 % водной фазы. В качестве битумной фазы использовался нефтяной дорожный битум с температурой размягчения 46,7 °С, пенетрацией при 25 °С 100×0,1 мм. Водная фаза представляла собой смесь натриевой соли лаурилсерной кислоты и воды. Рабочая концентрация ПАВ лежит в диапазоне от 0,2–1,2 % масс.

Полученные составы водобитумных эмульсий были испытаны на соответствие ГОСТ Р 52128-2003. В ходе исследований были получены водо-битумные эмульсии и изучены физико-химические и эксплуатационные свойства эмульсий, такие как устойчивость при хранении, условная вязкость, адгезия к минеральному материалу, скорость распада, содержания вяжущего с эмульгатором, а также остаток на сите до и после расслоения.

В результате анализа выявлено, что разработанные битумные эмульсии обладают стабильностью, широким интервалом скорости распада, с возможностью их контроля дозировкой эмульгатора.

Главным эксплуатационным свойством битумных эмульсий является их способность с установленной скоростью выделять битум в виде пленки после их распределения на поверхности. Эмульсии распадаются, когда дисперсная битумная фаза отделяется от дисперсионной среды и покрывает каменный материал. Скорость распада зависит от некоторых факторов, в основном от состава битумной эмульсии. По скорости распада выделяют три марки битумных эмульсий: быстро-, средне- и медленно-распадающиеся. В данной работе были получены медленно-распадающиеся водо-битумные эмульсии с показателями скорости распада >260.

Устойчивость битумных эмульсий при хранении характеризуется способностью системы сохранять свой состав неизменным, не разрушаться и не разделяться на дисперсную фазу и дисперсионную среду в течение определенного промежутка времени. Устойчивость эмульсий, как и других дисперсных систем, определяет время их жизни и является важнейшим фактором, обуславливающим применение эмульсий.

Результаты исследований показали, что с увеличением концентрации эмульгатора устойчивость эмульсии уменьшается. Расслоение эмульсий связано прежде всего с протеканием в системе процессов флокуляции и коалесценции [3].

Вязкость водо-битумных эмульсий имеет важное значение. Вязкость способствует растеканию битумной эмульсии по поверхности минерального материала, прониканию её в мелкие щели и трещины. Также она влияет на скорость распада эмульсии в процессе её применения. Для характеристики вязкости водо-битумных эмульсий используют относительную величину, которую определяют с помощью вискозиметров в соответствии с ГОСТ Р 52128-2003.

В процессе анализа были определены значения условной вязкости исследуемых образцов при 20 °С. По результатам исследований можно сделать вывод о том, что у водо-битумных эмульсий на основе анионного ПАВ – лаурилсульфат натрия, с увеличением концентрации эмульгатора, условная вязкость уменьшается.

Одной из главных причин разрушения дорожных покрытий является плохое сцепление вяжущего с поверхностью минерального материала. Оценку качества сцепления эмульсии с каменным мате-



риалом проводили в соответствии с ГОСТ Р 55426-2013. Оценка адгезии проводилась с использованием основного минерального материала (мраморной крошки). Исследованные образцы показывают удовлетворительную адгезию к минеральному материалу.

При оценке качества битумных эмульсий также проводят определение массовой доли вяжущего с эмульгатором после выпаривания из эмульсии воды. Результаты исследований показали, что битумные эмульсии с применением анионного ПАВ – лаурилсульфат натрия, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 52128-2003, что позволяет сделать вывод о возможности применения исследуемого ПАВ в качестве эмульгатора при производстве водо-битумных эмульсий.

#### Литература:

1. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе : дисс. ... докт. техн. наук. – Казань, 2005. – 363 с.
2. Технология производства битумных эмульсий : Основы технологии производства эмульсий. – URL : [http://emulbittech.ru/tekhnohhiya\\_proizvodstva\\_bitumnyh\\_emulsiy](http://emulbittech.ru/tekhnohhiya_proizvodstva_bitumnyh_emulsiy) (дата обращения: 27.01.2019).
3. Будник В.А. Исследование и разработка способов получения нефтяных битумных эмульсий : диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.07 / Будник Владимир Александрович; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т]. – Салават, 2009. – 135 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/2587.

#### References:

1. Kemalov A.F. Intensification of the production of oxidized bitumen and modified bitumen materials based on them : diss. ... tech. sciences. – Kazan, 2005. – 363 p.
2. Production technology of bitumen emulsions : Basics of emulsion production technology. – URL : [http://emulbittech.ru/tekhnohhiya\\_proizvodstva\\_bitumnyh\\_emulsiy](http://emulbittech.ru/tekhnohhiya_proizvodstva_bitumnyh_emulsiy) (access date: 01/27/2019).
3. Budnik V.A. Research and development of methods for obtaining oil bitumen emulsions : dissertation ... Candidate of Technical Sciences: 05.17.07 / Budnik Vladimir Aleksandrovich; [Place of protection: Ufim. state oil technology Univ.] . – Salavat, 2009. – 135 p.: ill. RSL OD, 61 09-5/2587.



УДК 564.48.01

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

### SOME ASPECTS OF THE DEVELOPMENT OF POLYMERS OF BIOLOGICAL ACTION AND THEIR VALUE

**Усманова Гульноза**

старший преподаватель,  
Ташкентский государственный  
технический университет  
bjd1962@mail.ru

**Usmanova Gulnoza**

Senior Teacher,  
Tashkent State Technical University  
bjd1962@mail.ru

**Аннотация.** В статье рассматриваются особенности синтеза полимеров направленного биологического действия и их применение в медицине и фармакологии. Приведены применения указанных полимеров в соответствии с характером взаимодействия и особенностями организма. Показано, что чем выше молекулярная масса полимера и его концентрация, тем длительнее действуют препараты. Представлены такие свойства препаратов, как улучшение растворимости, снижение токсичности и побочных действий других лекарственных веществ. Установлено, что эффект пролонгации и уменьшения токсичности обусловлены свойствами полимеров замедлять диффузию лекарства из места введения.

**Annotation.** In article are considered some questions of the creation and using water solving polymer in medicine and pharmacology. They are brought corresponding to categorizations polymer on nature of the interaction and medicinal particularity in organism of the person. It is shown that than above molecular mass of the polymer and its concentration, that longer act such preparations. Herewith improves solving, and fall toxicity and under actions medicinal material. It is installed that effect to prolongation and reduction to toxicity are conditioned that that medicinal material more or less firmly link with polymer, is obstructed diffusion medicine from place of the introduction.

**Ключевые слова:** полимер, медицина, фармакология, молекулярная масса, концентрация, длительность действия, препарат, токсичность, побочный эффект, лекарственные вещества, пролонгация.

**Keywords:** polymer, medicine, pharmacology, molecular weight, concentration, duration of action, drug, toxicity, side effect, medicinal substances, prolongation.

Полимеры могут быть применены как фармакологические (терапевтические) препараты в виде лекарств или компонентов лекарственных форм и композиций [1]. Наиболее общим свойством таких полимеров является их растворимость (рассасываемость) в воде, водно-солевых или в биологических (желудочный и кишечный соки, лимфа, плазма) средах.

В ряде случаев биологическое действие (сохранение или повышение кровяного давления, дезинтоксикация, интерферогенное, противовирусное, антикоагуляционное действие) проявляется синтетической макромолекулой, в структуру которой не введено никаких низкомолекулярных фармакологических веществ [2]. Явно выраженным терапевтическим действием обладают, например, поливинилпирролидон, карбоксилатные сополимеры, сульфовинол, сульфодекстран, N-окись поливинилпирридина.

Наиболее широкие масштабы имеет применение водорастворимых высокомолекулярных веществ в качестве кровезаменителей или плазмозаменителей.

Исходя из вышеизложенного, представляет интерес синтез и исследование биологически активных свойств новых водорастворимых полимеров, полученных на основе N-поливинилпирролидона (N-ВП) с дихлоргидринглицеринном (ДХГ).

В ходе исследований было выявлено, что при взаимодействии N-винилпирролидона с ДХГ протекает самопроизвольная полимеризация. При избытке галоидсодержащего мономера образование полимера прекращается одновременно с расходом нуклеофильного агента, в системе остается непрореагировавший мономер. Это свидетельствует о тесной связи между солеобразованием и полимеризацией и указывает на то, что в полимеризации участвуют только молекулы галоидсодержащих мономеров, вступившие в реакцию кватернизации.

Для выяснения характера взаимодействия N-ВП с ДХГ были исследованы УФ-, ИК-спектры исходных и конечных продуктов, а также ПМР-спектры исходных компонентов. Установлено, что в ИК-спектре полимера, полученного на основе взаимодействия N-ВП с ДХГ, полоса, отвечающая валентным колебаниям N-Cl связи, смещена в низкочастотную область до  $1350 \text{ см}^{-1}$ , по сравнению с таковой в спектре ДХГ. Валентное колебание C-Cl связи ( $850\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ ), относящейся к группе ДХГ, исчезает



за счет образования новой химической связи  $N^{+\delta} \dots Cl^{-\delta}$  в области  $1350 \text{ см}^{-1}$ . При этом образуются новые интенсивные полосы поглощения в области  $1050\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к асимметричным колебаниям простой эфирной связи (-C-O-C-) за счет раскрытия эпоксигруппы ( $1250, 930 \text{ см}^{-1}$ ) ДХГ в процессе взаимодействия с N-ВП.

Продукт самопроизвольной полимеризации представляет собой вязкий продукт, без запаха, устойчивый при длительном хранении. Далее представляло интерес изучение прикладных и биологических свойств синтезированного водорастворимого со(полимера).

Обнаружено, что действие ряда лекарственных веществ можно продлить, если их вводить в растворе вместе с полимерами, т.к. в качестве таких растворов используют кровезаменители (полиглюкин, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и др.). Чем выше молекулярная масса полимера и его концентрация, тем длительнее действуют такие препараты. При этом улучшается растворимость и снижаются токсичность и побочные действия лекарственных веществ. Эффект пролонгации и уменьшения токсичности обусловлены тем, что лекарственные вещества более или менее прочно связываются с полимерами, затрудняется диффузия лекарства из места введения [3].

Большие молекулы (молекулярная масса более 50 000) с трудом или вовсе не проходят через биологические барьеры и более длительно находятся в крови, лимфе или межклеточной жидкости. По-видимому, постепенно отщепляясь и достигая соответствующего рецептора, лекарственное вещество проявляет свое действие.

В смеси с полимерами более длительным действием обладают, например, антибиотики, инсулин, новокаин и др. Некоторые из препаратов такого типа уже используются в практике, другие проходят проверку на животных и в клинике.

Пролонгирующее действие полимеров может быть усилено, если использовать полимеры, имеющие функциональные группы: в этом случае могут образовываться более прочные соединения типа комплексов или солей. Для их получения используют поливинилпирролидон, крахмал, декстран, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль и сополимеры. Наиболее известны комплексы полимеров с йодом, которые обладают высокой бактерицидной активностью. Их применяют как в виде водных растворов, так и в виде гелей, пленок, нитей. Препарат йодиол – 1 %-ный раствор йодного комплекса поливинилового спирта, нашел широкое применение в медицине и ветеринарии. В качестве антисептиков предложены йодные комплексы поливинилпирролидона.

Описано применение комплексов железа и декстрана (для лечения анемии), кобальта и декстрана, производных полиэтиленоксида и различных лекарственных препаратов [3].

Разработанные полимеры и сополимеры с кислотными функциональными группами эффективны в борьбе с вирусными заболеваниями. В этом случае действие полимеров заключается как в стимулировании выработки в организме особого защитного вещества белковой природы – интерферона, так и в непосредственной инактивации вирусов. В качестве таких противовирусных и интерфероногенных препаратов испытываются полимеры и сополимеры ненасыщенных карбоновых и сульфоновых кислот, малеинового ангидрида и др. Наибольшей интерфероногенной активностью обладают специфичные комплексы породных полимеров – полинуклеотидов (полигуаниловой, полицитидиловой кислот и др.), получение которых возможно путем ферментативного и химического синтезов или их комбинацией.

Широкие возможности модификации известных и получения новых лекарственных соединений представляют методы присоединения к полимерам терапевтических средств с помощью химических связей, а также полимеризация или поликонденсация соответствующих производных. При этом получают фармакологически или биологически активные препараты, специфика действия которых определяется макромолекулярной природой вещества: молекулярной массой, конформацией, прочностью связей в основной полимерной цепи или в боковых активных группах по отношению к гидролитическому или ферментативному расщеплению.

Для синтеза полимерных лекарственных препаратов методом полимераналогичных превращений можно использовать практически любые водорастворимые полимеры с функциональными группами (альдегидными, кислотными, аминными и т.п.), например, карбоцепные поликислоты (метакриловую, акриловую), сополимеры винилпирролидона или винилового спирта, окисленные или модифицированные иным образом декстраны, крахмал, целлюлозу и т.д. Описано применение в качестве лекарственных веществ, присоединяемых к полимерам, антибиотиков, гормонов, ферментов, салицилатов, анестетиков, алкалоидов, противотуберкулезных и противоопухолевых препаратов, витаминов и др.

Поведение исследования показали повышенную антимикробную активность синтезированных нами лекарственных полимерных препаратов.

Проведенные лабораторные испытания синтезированных сополимеров в научно-исследовательской лаборатории, кафедры «Микробиология» ТашГосМИ-2, показали, что синтезированные полимеры обладают повышенной ингибирующей способностью к сульфатвосстанавливающим бактериям, что предотвращает процесс биокоррозии металлов. Кроме того, установлено, что синтезирован-



ные альтернантные сополимеры являются эффективными дезинфицирующими средствами, таким бактериям, как *SalmonelCholerasuis*, *Vibroparahaemolyticus* и *Staphilococc*.

Результаты проведенных антимикробные исследования приведены в таблице 1.

**Таблица 1** – Антимикробные свойства синтезированных полимеров

Образец	Зона задержки роста тест микробов, мм				
	Staphilococc	E/coli	Salmonel Cholerasuis	Vibroparaha emolyticus	Сульфат останавливающие бактерии (СВБ)
№1	8	10	16	18	86
№2	8	11	17	18	92
№3	9	10	15	19	88
№4	9	12	18	19	94

Примечание:

Образец № 1 – акриламида и малеинового ангидрида;

№ 2 – полимер полученный на основе акриламида и аллилбромиды;

№ 3 – полимер полученный на основе акриламида и аллилхлорида;

№ 4 – полимер полученный на основе акриламида и аллилиодида.

Кроме того, предварительные данные показали, что полимер, используемый в качестве лекарства, например, плазмозаменителя или терапевтического препарата, остается в организме более или менее продолжительное время и в конце концов должен выводиться в неизменном или деструктурированном виде. Полимеры с молекулярной массой до 12000 выводятся практически нацело за несколько часов [4].

Требования к полимерам в отношении их физиологической активности в этих случаях менее специфичны, поскольку практически все большие полимерные молекулы не проникают через кожные покровы и клеточные мембраны. Основными из применяемых для этих целей полимеров являются полиэтиленоксидполивинилпирролидон. В экспериментальных и поисковых работах используют также ряд производных целлюлозы, гомо- и сополимеры акриламида, винилпирролидона, винилового спирта, этиленоксида и др.

Низкомолекулярные формы полиэтиленоксида (молекулярная масса 4000–10000) используют как заменители жировых основ и вазелина. Преимущества их в том, что они растворяются в воде, обеспечивают хороший контакт введенных в их состав лекарственных веществ с кожей, слизистой или раневой поверхностью, и лекарства при этом легко всасываются; при наружном применении такие мази, в отличие от вазелиновых, образуют эластичную «кожицу», а затем легко смываются водой или отдираются. В состав мазей вводят лекарственные (главным образом против кожных заболеваний), дезинфицирующие или бактерицидные вещества. Такие мази не прогорают и могут храниться длительное время. Эффективно применение их для массажа, а также для смазки медицинских инструментов.

Поливиниловый спирт (ПВС) применяется в качестве основы водорастворимых мазей при лечении кожных заболеваний. Широко используется действие ПВС как защитного коллоида и поверхностно-активного вещества для стабилизации растворов, суспензий и эмульсий. В гормонотерапии, например, при лечении диабета, ПВС используют для создания устойчивых суспензий, содержащих инсулин в тонкодисперсном состоянии, допускающем инъекции. Такие препараты обладают длительным и ровным действием. Известно применение ПВС для создания кровеостанавливающих средств (порошки на основе ПВС и хлорного железа, растворы ПВС с добавкой сахара и мочевины), а также ряда других лечебных препаратов, включая пероральные и инъекционные формы, пленки, растворы для пропитки марли и т.д.

Перспективной формой использования ПВС является создание на его основе гелей (студней) с включенными в их состав лекарственными веществами. Гели могут содержать сшивающие агенты, образующие (в зависимости от целей и способа использования) более или менее прочные связи между молекулами ПВС. В частности, могут быть использованы борная кислота, бура, конго-красный, йод и др. Температура плавления гелей может регулироваться соотношением ингредиентов, а также концентрацией и вязкостью исходного ПВС. Гели плавятся в интервале температур 50–70 °С и застывают при 30–45 °С. Скорость их рассасывания в организме можно регулировать, используя полимеры (ПВС, его производные, сополимеры винилового спирта) различной молекулярной массы, а также меняя условия обработки полимерных композиций. По консистенции и плотности гели могут быть мягкие или плотные (хрящевидные).

Поливинилпирролидон с успехом применяют в качестве основы различных мазей, кремов, косметических жидкостей и лекарств для кожи. В отличие от ПВС и полиэтиленоксида, он растворим не



только в воде, но и в ряде органических жидкостей, что бывает целесообразно использовать при приготовлении некоторых препаратов.

Для покрытий и составных частей таблеток используют гомополимеры, композиции (смеси) полимеров и сополимеров, обеспечивающие требуемые свойства по проницаемости (размерам пор), растворимости, рассасываемости в различных средах, адгезионным и др. показателям. Некоторые лекарственные вещества должны быть защищены от инактивации или разрушения содержимым желудка, чтобы их действие проявилось после всасывания в том или ином отделе кишечного тракта. Важным является и регулирование скорости всасывания лекарства.

В ряде случаев нужны соединения, обладающие способностью растворяться (с различной скоростью) как в щелочной, так и в кислотной среде, но не растворяющиеся в нейтральной среде. В качестве таких веществ используют тройные сополимеры, состоящие, например, из звеньев винилпиридина (или алкилвинилпиридина), акриловой кислоты и какого-либо винильного мономера, служащего для регулирования гидрофобности макромолекул.

Выявлено, что таблетки с использованием разработанного нами водорастворимого полимера можно пролонгировать действия некоторых лекарств, вводимых перорально. Разработаны методы создания таблеток с двух- и многослойными полимерными покрытиями. Расширяется использование полимеров для создания оболочек капсул, в которые заключаются лекарственные вещества. Ранее такие оболочки (например, из желатины) создавались только для лекарств перорального применения. В последние годы разработаны способы получения микрокапсул таких размеров (несколько мкм в диаметре), что их суспензии можно вводить инъекционно. Пролонгирующее действие полимеров может быть усилено, если использовать полимеры, имеющие функциональные группы: в этом случае могут образовываться более прочные соединения типа комплексов или солей.

Таким образом, выявлены основные кинетические, физико-химические и биолого-медицинские свойства разработанных водорастворимых полимеров. Показаны конкретные области практического применения нового полимерного препарата.

#### Литература:

1. Робертс Дж., Кассерио Р. Общая органическая химия в 2-х томах / пер. с англ. под редак. акад. Циганова Н.А. – М. : Химия, 2014. – Т. 2. – 388 с.
2. Horner L., Iurgeleit H., Klupfel K. Zuran ionotropen polymerisations auslous ung baiolefinen (phosphine III) // Liebigs Ann. Chem. – 2015. – № 5. – P. 108–110.
3. Hofmann H, Diehr H.J. Die Phosphoniumsalz – Bildungzweiter Art // Angew. Chem. – 2014. – № 23. – P. 944–953.
4. Ерастов О.А. Никонов Г.Н. Функционально замещенные амины и их производные. – М. : Химия, 2015. – 326 с.

#### References:

1. Roberts J., Casserio R. General organic chemistry in 2 volumes / English perl. under the editorship of Acad. Tiganowa N.A. – М. : Chemistry, 2014. – Vol. 2. – 388 p.
2. Horner L., Iurgeleit H., Klupfel K. Zuran ionotropen polymerisations auslous ung baiolefinen (phosphine III) // Liebigs Ann. Chem. – 2015. – № 5. – P. 108–110.
3. Hofmann H, Diehr H.J. Die Phosphoniumsalz – Bildungzweiter Art // Angew. Chem. – 2014. – № 23. – P. 944–953.
4. Erastov O.A. Nikonov G.N. Functionally substituted amines and their derivatives. – М. : Chemistry, 2015. – 326 p.



УДК 622.48.01

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ**

**CALCULATION OF THERMODYNAMICS OF COMBUSTION HYDROCARBON MIXTURES**

**Хабибуллаев Амет Жандуллаевич**  
 ассистент,  
 Каракалпакский госуниверситет имени Бердак  
 bjd1962@mail.ru

**Ризаев Абдумалик Набиевич**  
 профессор,  
 Ташкентский институт  
 инженеров железнодорожного транспорта

**Аннотация.** В статье показаны алгоритмы расчета равновесного состояния продуктов сгорания горючих смесей в воздухе в широком диапазоне температур, давлений и концентраций. Отмечено, что алгоритм основан на обобщении и систематизации термодинамических и математических методов с использованием наиболее точных данных индивидуальных веществ.

**Ключевые** алгоритм, углеводородовоздушная смесь, взрыв, горение, энтальпия, энергия, температура, пары нефтепродуктов, уравнение, газовый поток.

**Habibullaev Amet Jandullaevich**  
 Assistant,  
 Karadalkpak State University  
 named after Berdak  
 bjd1962@mail.ru

**Rizaev Abdumalik Nabievich**  
 Professor,  
 Tashkent Institute of Railway Engineers

**Annotation.** In this article shows algorithm to calculation balance condition of a product combustible fuel mixing in air in wide diapasons temperature, pressure and concentration. To mark the algorithm on base to generalize and systematization thermodynamics and mathematics methods with to make use more exactitude data individual substance.

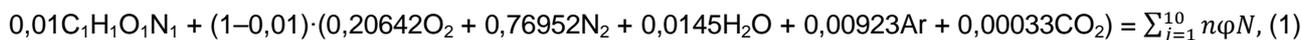
**Keywords:** algorithm, hydrocarbon-air mixture, explosion, combustion, enthalpy, energy, temperature, vapors of petroleum products, equation, gas flow.

Закон термодинамики позволяют вычислить необходимые для описания процессов горения параметры: коэффициент расширения продуктов сгорания при начальных условиях  $E = M_1 T_1 / M_2 T_2$  отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме  $y = c_p / c$  как для свежей смеси, так и для продуктов сгорания; максимальное давление взрыва  $p_e$ ; адиабатическую температуру продуктов сгорания в изобарических и изохорических условиях, состав продуктов сгорания [1].

В настоящей работе мы попытались описать алгоритм расчета равновесного состояния продуктов сгорания C-H-O-N- содержащих горючих в воздухе в широком диапазоне начальных температур, давлений и концентраций. Алгоритм основан на обобщении и систематизации термодинамических и математических методов с использованием наиболее точных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Для повышения достоверности результатов в расчетах необходимо учитывать не только кислород и азот воздуха, но и другие входящие в его состав газы – Ar, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Увеличение числа компонентов продуктов сгорания до 19 (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, C-газ, H, O, N, CO, CH<sub>4</sub>, HCN, O<sub>2</sub>) и проведение расчетов с учетом состава воздуха средней влажности (0,20642O<sub>2</sub> + 0,76952N<sub>2</sub> + 0,0145H<sub>2</sub>O + 0,00923Ar + 0,00033CO<sub>2</sub>) не усложняют вычисления на компьютере, использование которого позволяет существенно сократить время расчетов при одновременном повышении их точности в сравнении с приближенным подходом без использования компьютера [2].

Брутто-реакция для сгорания горючего в воздухе средней влажности в расчете на моль свежей смеси может быть записана в виде:



где  $\varphi$  – объемная концентрация горючего в свежей смеси.

Суммарное число атомов в системе, вычисленное по составу свежей смеси, равно:

$$S = 0,01\varphi \cdot (w + x_1 + y_1 + z_1) + (1 - 0,01\varphi) \cdot (2 \cdot 20642 + 2 \cdot 0,76952 + 3 \cdot 0,00033). \quad (2)$$

Отношения числа атомов соответственно углерода, водорода, азота и аргона к числу атомов кислорода являются константами для конкретной смеси и не зависят от термодинамического состояния замкнутой системы:

$$\alpha = \frac{\omega_1 \cdot 0,01\varphi_f + 0,00033 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (3)$$



$$\beta = \frac{x_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,0145 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (3.1)$$

$$\gamma = \frac{z_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,76952 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (4)$$

$$S_0 = [y_1 \cdot 0,01\varphi_f + (0,0145 + 2 \cdot 0,00033 + 2 \cdot 0,20642) \cdot (1 - 0,01\varphi_f)]. \quad (5)$$

Для адиабатического процесса горения в изобарических условиях закон сохранения энергии эквивалентен закону сохранения энтальпии замкнутой системы

$$H_i = H_j, \quad (6)$$

где  $H$  – энтальпия, а индексы  $i$  и  $j$  обозначают соответственно параметры свежей смеси и продуктов сгорания.

Энтальпия моля свежей смеси:

$$H = 0,01H_T + (1 - 0,01) H_{T_1}, \quad (7)$$

где  $H_1$  и  $H_{T_1}$  – энтальпия соответственно горючего и воздуха при начальной температуре  $T_1$ . Зависимость энтальпии горючего и воздуха от начальной температуры в диапазоне от 250 до 500 К задается полиномом четвертой степени:

$$H = \Delta H_f(298) + H(T_1) - H(298) = h_0 + h_1(T_1 - T_0) + h_2(T_1 - T_0)^2 + h_3(T_1 - T_0)^3 + h_4(T_1 - T_0)^4, \quad (8)$$

где  $\Delta H_f(298)$  – энтальпия образования вещества при температуре 298 К;  $H(T)$  – энтальпия при температуре  $T$ ;  $h_0-h_4$  – численные коэффициенты, определяемые решением системы линейных уравнений, например, методом исключения Гаусса-Жордана [3];  $T_0$  – некоторое произвольное постоянное значение температуры.

Энтальпия продуктов сгорания, полученных при сжигании моля свежей смеси:

$$H_j = \left( \sum_{\varphi=1}^{19} \nu_{\varphi} \right) \cdot \sum_{j=1}^{19} [X_j \cdot H_T^j], \quad (9)$$

где сумма в круглых скобках равна числу молей продуктов при сгорании одного моля свежей смеси;  $X_j$  – мольная доля  $j$ -го компонента продуктов сгорания;  $H_T^j$  – энтальпия  $j$ -го продукта сгорания при температуре  $T$ .

Значения энтальпий:

$$H_T^j = \Delta H_f^j(298) + H^j(T) - H^j(298). \quad (10)$$

Определяли по зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры  $\Phi(T)$  в диапазоне температур от 500 до 6000 К. Известно, что:

$$H(T) = H(0) + T^2 \frac{\partial \Phi(T)}{\partial T}. \quad (11)$$

При горении в изохорических условиях, например при взрыве газа в бомбе постоянного объема, переход системы из исходного равновесного термодинамического состояния в конечное происходит с сохранением внутренней энергии. Давление взрыва газовой смеси в замкнутой бомбе определяется по отношению уравнений состояния идеального газа для продуктов сгорания и свежей смеси. Для нахождения равновесного состава продуктов сгорания необходимо решить систему, включающую в себя 5 линейных (уравнения сохранения массы) и нелинейных (уравнения химического равновесия) алгебраических уравнений. Показатели адиабат для свежей смеси и продуктов сгорания определяют с использованием уравнения Майера по формуле:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R}, \quad (12)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты;  $c_p$  – мольная теплоемкость при постоянном давлении;  $R$  – универсальная газовая постоянная.



Теплоемкость смеси идеальных газов вычисляется по формуле:

$$c_p = \sum_j c_{pj} X_j \quad (13)$$

Для свежей смеси значения определяются дифференцированием выражения (11) для энтальпии газов исходной смеси (горючего и воздуха) по температуре  $T$  для продуктов сгорания – по выражениям, полученным в результате дифференцирования уравнения (12) по температуре  $T$ .

При расчетах процессов горения в постоянном объеме константу равновесия  $K_i(T)$  зависящую для идеального газа только от температуры, при которой рассчитывается равновесие, и не зависящую от давления, целесообразно записать не через мольные доли  $X_i$  как это сделано при расчетах горения в изобарических условиях в уравнениях (10), (11), а через количество молей. При переходе от мольных долей к числу молей в изохорическом процессе в уравнениях сохранения массы (11), (12) необходимо заменить значения  $X_j$  на соответствующие  $n_j$ . Уравнение (13) этом запишется в виде:

$$S = 3n_{CO_2} + 2n_{CO} + 2n_{O_2} + 3n_{H_2O} + 2n_{H_2} + 2n_{OH} + n_H + n_O + 2n_{N_2} + 2n_{NO} + 3n_{O_3} + 3n_{NO_2} + 5n_{HNO_3} + 3n_{HCN} + 5n_{CH_4} + n_C + 4n_{NH_3} + n_N + n_{Ar} \quad (14)$$

После умножения обеих частей уравнения (13) на можно вычислить сумму  $\sum n_j$ , необходимую для вычисления давления взрыва газовой смеси в бомбе постоянного объема по уравнению (14). Опишем метод решения системы уравнений (12), (13)–(14), содержащей 21 неизвестную величину: 19 мольных долей продуктов сгорания  $X_j$  суммарное число молей продуктов при сгорании моля свежей смеси  $\sum n_j$  и энтальпию продуктов сгорания  $H_j$ . В качестве независимых переменных выбраны мольные доли водорода, воды, диоксида углерода, азота и аргона ( $X_{H_2} = A, X_{H_2O} = B, X_{CO_2} = C, X_{N_2} = D, X_{Ar} = E$ ). Мольные доли остальных 14 продуктов сгорания выражаются через константы равновесия и выбранные независимые переменные из уравнений (12)–(13). Далее перепишем уравнения (12)–(13) и (14) соответственно в виде:

$$\begin{aligned} F(A, B, C, D, E) &= 0, \\ G(A, B, C, D, E) &= 0, \\ H(A, B, C, D, E) &= 0, \\ J(A, B, C, D, E) &= 0, \\ I(A, B, C, D, E) &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

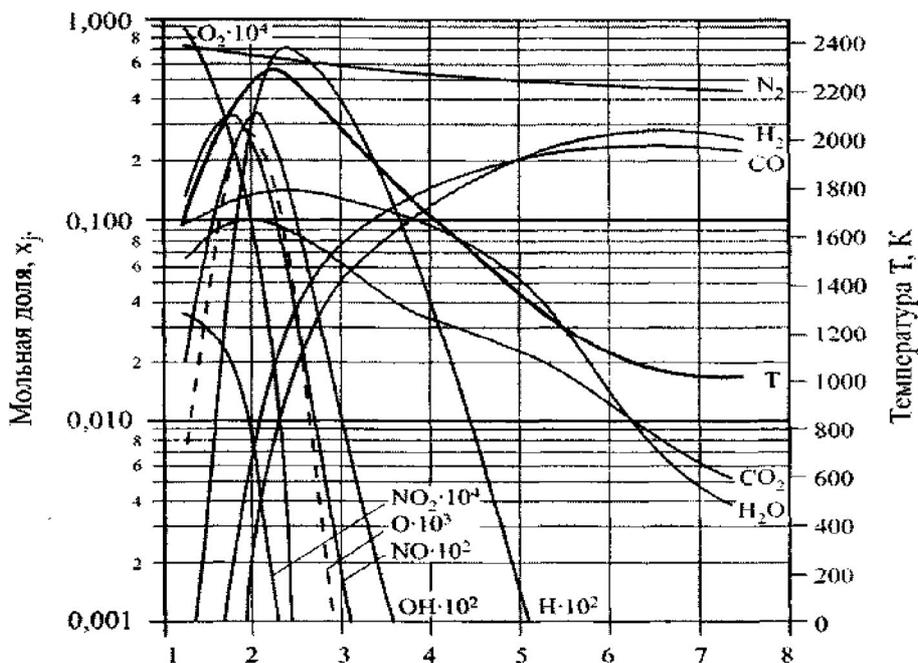
Линеаризовав систему уравнений (15) разложением в ряд Тейлора с точностью до членов, содержащих первые производные, получаем:

$$\begin{aligned} F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D + F_E \delta E &= -F_0; \\ G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D + G_E \delta E &= -G_0; \\ H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D + H_E \delta E &= -H_0; \\ J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D + J_E \delta E &= -J_0; \\ I_A \delta A + I_B \delta B + I_C \delta C + I_D \delta D + I_E \delta E &= -I_0, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $F_A = \partial F / \partial A, F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0, E_0)$  и т.д. (индекс 0 обозначает исходные значения величин).

Система уравнений (16) содержит пять неизвестных  $\delta A, \delta B, \delta C, \delta D, \delta E$  – являющихся приращениями к исходным известным –  $\delta A, \delta B, \delta C, \delta D, \delta E$  являющихся приращениями к исходным значениям мольных долей  $A, B, C, D, E$ . Система может быть решена различными методами, например вычислением и делением друг на друга детерминантов соответствующих матриц системы уравнений (16) либо использованием метода исключения Гаусса-Жордана.

При предполагаемом значении равновесной температуры продуктов сгорания  $T$  вычисляют значения констант равновесия  $K_1$ – $K_4$ . Затем определяют по исходным значениям независимых переменных  $A, B, C, D, E$  значения остальных мольных долей продуктов сгорания, а следовательно, и коэффициенты системы уравнений (16). Затем, решив эту систему уравнений, находят новые значения  $A = A_0 + \delta A, B = B_0 + \delta B, C = C_0 + \delta C, D = D_0 + \delta D, E = E_0 + \delta E$ . Итерационный процесс повторяют до тех пор, пока абсолютные значения отношений  $\delta A/A, \delta B/B, \delta C/C, \delta D/D, \delta E/E$  не станут меньше определенной величины, равной, например,  $\varepsilon_H = 10^{-7}$ .



**Рисунок 1** – Зависимость состава и температуры продуктов сгорания гексано-воздушной смеси при давлении 0,101 МПа и начальной температуре 298 К от концентрации гексана

Таким образом, определяют равновесный состав продуктов сгорания при предполагаемой температуре  $T$ . По равновесному составу продуктов позволяет вычислять значения энтальпии  $H_j$  продуктов сгорания по формуле (16). При горении в изохорических условиях порядок вычислений аналогичен описанному выше. Отличие, как уже отмечалось, заключается в том, что расчет проводится не для мольных долей, а для числа молей и вместо энтальпий вычисляют внутреннюю энергию свежей смеси и продуктов сгорания.

**Литература:**

1. Зельдович С.Н. Термодинамика процессов горения. – М. : Химия, 1978.
2. Охроменко А.С., Серебренников Д.С. Применение численных методов моделирования для анализа риска и разработки противопожарных мероприятий на объектах нефтегазовой отрасли // Журнал Известия ВУЗов. – 2009. – Серия: Химия и химическая технология. – № 4. – С. 34–36.
3. Маркеев А.А. Методика расчета численных значений частоты пожаров // Безопасность труда в промышленности. – 2004. – № 9. – С. 38–42.

**References:**

1. Zeldovich S.N. Thermodynamics of combustion processes. – M. : Chemistry, 1978.
2. Ochromenko A.S., Serebrennikov D.S. Numerical modeling methods application for risk analysis and development of fire prevention measures at oil and gas industry facilities // Journal Izvestiya VUZov. – 2009. – Series: Chemistry and chemical technology. – № 4. – P. 34–36.
3. Markeyev A.A. Calculation method for the numerical values of the fire frequency // Labor safety in industry. – 2004. – № 9. – P. 38–42.



УДК 622

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

### THE MATHEMATICAL MODELING OF A PROSSES EVAPORATION AND CONDENSATION OF A VAPORS OIL PRODUCTIONS

**Хабибуллаев Амет Жандуллаевич**  
 ассистент,  
 Каракалпакский госуниверситет имени Бердак  
 bjd1962@mail.ru

**Жуманова Сайёра Гайбуллаевна**  
 старший преподаватель,  
 Ташкентский архитектурно-строительный институт

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые вопросы математического моделирования процессов испарения и конденсации паров углеводородов. Показаны оптимальные пути решения проблемы испарения, методом снижения парциального давления в системе.

**Ключевые** алгоритм, математическая модель, парциальное давление, пар, конденсация, испарение, загрязнение.

**Habibullaev Amet Jandullaevich**  
 Assistant,  
 Karadalkpak State University  
 named after Berdak  
 bjd1962@mail.ru

**Zhumanova Sayora Gaybullaevna**  
 Senior Lecturer,  
 Tashkent Architectural  
 and Construction Institute

**Annotation.** In this article shous some qwashions the mathematical modeling of a prosses evaporation and condensation of a vapors oil productions and the districting negativing. For environment. Shoos the districting evaporation vapors oil productions with the partials press.

**Keywords:** mathematical model, partial pressure, steam, condensation, evaporation, pollution.

**Р**оль нефти и природного газа в мировой экономике исключительно велика. Нефть, газ и продукты их переработки используются почти во всех отраслях народного хозяйства: на транспорте и в медицине, в судостроении и сельском хозяйстве, текстильной промышленности и энергетике. Поэтому в настоящее время огромное внимание уделяется к проблеме снижения потери нефтепродуктов путем испарения паров легких фракции углеводородов, т.к. это приводит не только к экономическим, но и большим экологическим негативным последствиям. Борьба с потерями нефтепродуктов – один из важных путей экономии топливно-энергетических ресурсов, играющих ведущую роль в развитии экономики. Основным видом потерь нефти и нефтепродуктов, полностью не устранимых на современном уровне развития средств транспорта и хранения углеводородов, являются потери от испарения из резервуаров и других емкостей. Во всем мире добываемая нефть и нефтепродукты подготавливаются, перерабатываются и хранятся в резервуарных парках. Проблема повышения промышленной безопасности резервуаров обострилась в связи с рядом обстоятельств, возникших в мире в новых экономических условиях. Проведенный анализ научно-технических и практических данных по улавливаю паров нефтепродуктов, а также аварийных ситуаций вследствие взрыва и с последующим возгоранием нефтепродукта показал, что рассмотрение процессов улавливания, рекуперации паров нефтепродуктов, пожаров и взрывов нефтепродуктов в резервуаре является актуальным направлением развития науки в настоящее время.

В этом аспекте нами предприняты некоторые попытки математического моделирования процесса испарения и конденсации паров углеводородов.

Математическое описание параметров процесса испарения и конденсации паров углеводородов (скорости, давления, температуры, концентраций компонентов) представляет сложную задачу математической физики. Эта система уравнений может быть получена как частный случай из общей математической модели процесса испарения и конденсации паров углеводородов.

Итоговые гомогенные физико-химические процессы испарения и уравнения химической кинетики для этих реакций запишутся как:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 x_1 x_3^{0,25} T_1^{-0,25} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_1}\right) = r_1; \tag{1}$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -k_1 x_3^{1,5} X_5^{0,25} \frac{P_2}{T_1} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_1}\right) = r_2, \tag{2}$$



где  $x_1$  и  $x_2$  – предэкспоненциальные множители;  $y_1$  и  $y_2$  – молярно-объемная концентрация паров углеводорода;  $x_3$  – молярные концентрации нефтепродуктов;  $k_1, k_2$  – предэкспоненциальные множители;  $E_1$  и  $E_2$  – энергии активации соответствующих реакций;  $r_1$  и  $r_2$  – молярно-объемные скорости реакции.

Для определения скорости испарения связанного нефтепродукта  $R_{2s}$  в многофазной среде – атмосферного воздуха – используется аналог закона Герца-Кнудсена [1]:

$$R_{2s} = \frac{s_2 M_2 A s \varphi_2 \left[ k_{2s} \exp\left(-\frac{E_{2s}}{RT_1}\right) - P_2 \right]}{(2\pi RT_1 M_2)}, \quad (3)$$

где  $s_2$  – удельная поверхность конденсированной жидкости;  $M_2$  – молекулярная масса углеводорода;  $A s$  – эмпирический множитель;  $P_2$  – парциальное давление паров углеводорода;  $\pi = 3,14$ ;  $E_{2s}$  – энергия активации процесса испарения углеводорода;  $k_{2s}$  – предэкспоненциальный множитель.

Для нахождения парциального давления паров углеводорода в металлической пластинке  $P_2$  в (2) используется закон Дальтона [2]. Тогда для  $P_2$  имеем выражение:

$$P_2 = P c_2 \frac{M}{M_2},$$

где  $M$  – молярная масса смеси;  $P$  – давление в смеси газов;  $c_2$  – массовая концентрация паров углеводорода.

Эффективные коэффициенты диффузии определяются по формуле Фристрона-Вестенберга [3]:

$$D_\alpha = (1 - C_\alpha) \cdot \left( \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{d\alpha} \right); \quad (4)$$

$$d_{\alpha,j} = 1,66 \cdot 10^{-7} \frac{(M\alpha + Mj)}{(M\alpha Mj)} \frac{P\sigma_{j,\alpha} \cdot \left(\frac{\varepsilon_j \alpha}{kT}\right)}{\alpha}.$$

Формула для коэффициентов теплопроводности компонентов газовой фазы  $\lambda_j, j = 1, 2, \dots, N$ , взята из [1]:

$$\lambda_j = \lambda_j^0 \left( 0,115 + \frac{0,35 C p j}{R} \right); \lambda_5 = \sum_{i=1}^N \lambda_j C j; \lambda_1^0 = 8,32 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{MT}}{M \sigma_i \Omega}, \quad (5)$$

где  $C p, j$  – теплоемкости  $j$ -го компонента при постоянном давлении;  $\Omega (2,2)$  – эмпирические постоянные [4].

Коэффициенты теплоемкости компонентов газовой фазы  $C j / T^2 (a_j, b, j, c')$  – эмпирические постоянные) брались из [5], а значения величин  $C p_5$  и  $\lambda i s$  в конденсированной фазе взяты из [5–6]:

$$C p_5 = \sum_{i=1}^N C p j c j; \lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_1 s \varphi i + \lambda_5 \varphi_5;$$

$$R_1 = \eta_1 \cdot R_{1s} - M_1 r_1; R_2 = \eta_2 \cdot R_{1s} - R_{2s} + 2M_2 r_2; R_3 = \frac{-\eta_3 \cdot R_{3s}}{2}; R_4 = M_4 (r_1 + r_2); R_5 = \eta_4 \cdot R_{1s} - M_5 r_2, \quad (6)$$

$$\frac{2 - 2M_3 r_3}{2 - 2M_3 r_3}$$

где  $c j$  – массовые концентрации компонентов газовой фазы;  $N$  – число компонентов газовой фазы;  $C p j$  – теплоемкости отдельных компонентов;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности многофазной среды;  $\lambda i s$  и  $\lambda_5$  – коэффициент теплопроводности компонентов конденсированной и газовой фазы.

$$R_{1s} = k_{1s} P_{1s} \varphi_1 \exp\left(\frac{-E_{1s}}{RT}\right); R_{3s} = \frac{M_c}{m_3 S_3 k_{3s} \varphi_5 \rho \varphi_3 c_3 \exp\left(\frac{-E_{3s}}{RT}\right)}; R_{4s} = \alpha_4 R_{3s}. \quad (7)$$



Массовые скорости физико-химических процессов испарения  $R_1$ ,  $R_{1s}$ ,  $R_2$  в уравнениях (2), (3)–(6) имеют вид:

$$\alpha_c = \frac{M_c}{M_H - M_c}; \eta_1 = \frac{M_1}{M_H}; \eta_2 = \frac{M_2}{M_H}; \eta_3 = \frac{M_3}{M_H}; \eta_4 = \frac{M_4}{M_H}. \quad (8)$$

где  $R_1$ ,  $R_{1s}$ ,  $R_2$  – размерные величины, упомянутых выше скоростей процессов испарения и конденсации нефтепродуктов.

На основе проведенных расчетов и полученных результатов, строятся данные в виде таблицы или графиков.

Таким образом, нами на основе применения методов математической физики проведено математическое моделирование процесса испарения и конденсации паров углеводородов. Практическое применение, которого позволит снизить потерю нефтепродуктов на перевалочных станциях, заправках и нефтехранилищах.

#### Литература:

1. Корнев С.А. Термодинамические расчеты в химических процессах. – М. : Химия, 1999. – С. 342.
2. Мищенко В.Н., Равдель С.А. Справочник физико-химических констант. – М. : Химия, 1974. – С. 200.
3. Бородулин В.И., Горькин А.П., Гусев А.А. Новый иллюстрированный энциклопедический словарь. – М. : БСЭ, 1999. – 911 с.
4. Харук Е.В. Конденсация газов и жидкостей. – Новосибирск : Наука, 1996. – 187 с.
5. Новосельцев В.Д. Справочник химика. – М. : Химия, 1986. – 352 с.
6. Фомин В.М. Сопряжённые и нестационарные задачи механики реагирующих сред. – Новосибирск : Наука, 1984. – 319 с.

#### References:

1. Korenev S.A. Thermodynamic calculations in chemical processes. - Moscow: Chemistry, 1999. – P. 342.
2. Mishenko V.N., Ravdel S.A. Reference book of the physico-chemical constants. – M. : Chemistry, 1974. – P. 200.
3. Borodulin V.I., Gorkyn A.P., Gusev A.A. New illustrated encyclopedic dictionary. – M. : BSAR, 1999. – 911 p.
4. Haruk E.V. Condensation of gases and liquids. – Novosibirsk : Science, 1996. – 187 p.
5. Novoseltsev V.D. Reference book of the chemist. – M. : Chemistry, 1986. – 352 p.
6. Fomin V.M. Conjugate and non-stationary problems of mechanics of reactive media. – Novosibirsk : Science, 1984. – 319 p.



УДК 654.48.01

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

### AIR POLLUTION IN THE CENTRAL ASIAN

**Хабибуллаев Амет Жандуллаевич**

ассистент,  
Каракалпакский госуниверситет имени Бердак  
bjd1962@mail.ru

**Нурузова З.А.**

профессор,  
Ташкентская медецинская академия

**Аннотация.** В статье рассмотрены некоторые острые проблемы современной экологии и охраны окружающей среды. Отмечено, что отходы являются источником загрязнения атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв и растительности.

**Ключевые** отход, утилизация, переработка, загрязнение, процесс, уровень развития, безотходная технология, природа.

**Habibullaev Amet Jandullaevich**

Assistant,  
Karadalkpak State University  
named after Berdak  
bjd1962@mail.ru

**Nuruzova Z.A.**

Professor,  
Tashkent Medical Academy

**Annotation.** The article discusses some of the acute problems of modern ecology and environmental protection. It was noted that waste is a source of pollution of atmospheric air, groundwater and surface water, soil and vegetation.

**Keywords:** waste, utilization, processing, pollution, process, level of development, waste-free technology, nature.

Air pollution in the Central Asian countries in the last decade, caused by their release to the atmosphere of harmful substances, mainly depended on the economic condition of the sectors with utmost impact on the environment (power engineering, fuel and metallurgy industry, chemistry and oil-chemistry, mining industry, etc.), on the state of big municipalities, on the changes in the volumes of land transportation as well as on the production of construction materials. In general there is a tendency all over the region of decreasing pollutant emissions from stationary sources. If in 1990 the amount of emissions equaled 6793 thousand tonnes, then by 1995 this number decreased by 2084 thousand (the growth rate over 5 years was 30,7 %).

For the period concerned, the maximum share in average pollutant emissions to the atmosphere, belongs to Kazakhstan and is 68 %. The share of other Central Asian countries is as follows: 18 % for Turkmenistan, 2 % for Kyrgyzstan and Tajikistan – 2 %. The ratio between the emissions of solid and gaseous- liquid substances has been changing little. On average over the period 1990 – 1993, maximum pollution from stationary sources was from gaseous and liquid substances, 71,7 %. Despite production decline and reduced emissions from stationary sources, automobile transport releases in the total volume of pollutants have increased to 78-80 %, in particular in big cities. For instance, in Kyrgyzstan the share for autotransport in the total volume of pollutants changed from 69,7 % in 1990 to 78,4 % in 1995. There is a tendency of reduced emissions also for the group of basic admixtures (dust, sulphuric gas, carbon oxide, nitric oxide) mainly related to the fuel combustion processes. Overall pollution of the atmosphere is mainly caused by suspended particles and sulphur dioxide: 42,3 % and 33,4 % accordingly. Carbon oxide «contribution» is 14,4 %, and for nitric oxide it is 9,9 %.

The reduced release of the basic group of pollutants depends on how intensive is functioning of power engineering industry and transport sectors in the Central Asian countries. Maximum emissions reduction on average for all basic pollutants has been noted for Tajikistan (~85 %) and Kyrgyzstan (~60 %). For Kazakhstan the emissions reduction for the concerned period of 1992–1995 was 25,8 %. In Turkmenistan increased amount emissions has been observed for nitric oxides (11 %) and sulphur dioxide 14 %. This situation is similar also Uzbekistan for nitric dioxides. Here the number of nitrogen wastes increased by 8 % in 1995 in comparison with 1992.

The analyses of average annual recurrent concentration of basic pollutants exceeding maximum permissible coefficient (MPC) showed that on average over the period of 2006–2010 the sample percentage in the region was as follows:

- carbonoxide – 16,2 %;
- suspendedparticles – 26,5 %;
- nitrogenoxides – 9,1 %;
- sulphurdioxides – 5,9 %.



The studies of the urban air pollution on the territories of the republics showed that the following cities should be on the list of cities with utmost atmosphere pollution level:

Kazakhstan: Almaty, Djambul, Zyryanovsk, Temir-Tau, Ust-Kamenogorsk, Shymkent;

Kyrgyzstan: Bishkek, Osh;

Tadjikistan: Dushanbe;

Turkmenistan: Chardjow;

Uzbekistan: Almalyk, Andijan, Kokand, Tashkent, Fergana.

The pollutants emissions into the atmosphere from stationary and non-stationary sources were 1,8 million tonnes in 2012, while it is 2 millions less than in 1991. The wastes from the stationary sources decreased from 1,214 to 0,874 million tonnes, and from non-stationary – 2,591 to 0,983 million tonnes. Specific wastes decreased more than twice and were 80 kg per person. In 2012 pollutant emissions as compared to 2010 decreased by 165 thousand tons, including the stationary sources with decrease by 47 thousand tonnes. The emissions decreased by 32,7 thousand tons as a result of suspended activity of harmful production shops, sections and construction work. And here one should point out that these data do not include data on the substances present in atmosphere as a result of exploitation of air, railway and river transport, cattle-breeding complexes, individual stoves, burning dumps and wastes tailings, dust contents of quarries and other pollution sources. Of total pollutant emissions, nitric oxide accounts for more than a half, sulphurous anhydride and specific highly toxic substances are responsible for 15 %, hydrocarbons – for 8 %, solid substances – for 5 % and nitrogen oxides – for 45 %. More than 150 different pollutants are released to the atmosphere by the stationary sources.

In the total volume of wastes sulphur dioxide is 395,130 thousand tons, carbon oxide is 108,027 thousand tons, methane is 100,287 thousand tons. Automobile transport is the biggest source of air pollution; its emissions depend on the quality, regime of the engine operation and their technical condition, which conditions the content of carbon dioxide, hydrocarbons and nitric dioxides in exhausted gases.

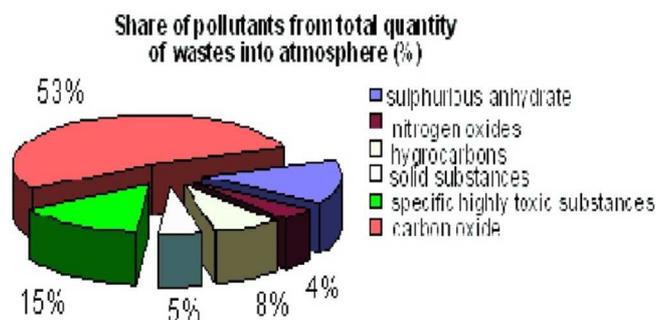


Figure 1

The share of car transport discharges in the total amount of pollutants, penetrating into the atmosphere, is more than 59 % and in some towns (Andijan, Bukhara, Samarkand, and Tashkent) is about 80 %. During the last years there is a stable tendency to the decrease of these wastes. If in 1991 the car transport wastes on the whole in the republic were about 2,6 million tons, then in 2010 they were about 1,5 million tons. It is the result of air-protection measures and first of all maintenance of car park in good technical condition, the obligatory control and adjustment of engines for toxic rate as well as the decrease of the quantity and improvement of the control for consumed fuels

**References:**

1. On the environment state and natural resources use in the Republic of Uzbekistan : National report / State Committee of UR on environment protection. – Tashkent, 2000.
2. Mukhamedgaliev B.A. The ecological safety. – Tashkent, 2013.



УДК 622

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЦЕЛЯХ ИХ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ

### COMPARATIVE STUDY OF PETROLEUM PRODUCTS FOR THEIR FORENSIC IDENTIFICATION

**Хибиев Хидирляс Саидович**

кандидат химических наук,  
ЭИО № 2 (г. Махачкала),  
ФТС – р/ф ЦЭКТУ г. Пятигорск  
chidirlas@mail.ru

**Бабаева Леонора Гюлиевна**

кандидат химических наук, доцент,  
Дагестанский государственный университет  
chidirlas@mail.ru

**Курбанова Жамилат Мухтаровна**

студентка,  
Дагестанский государственный университет  
djamilia1996mus@mail.ru

**Аннотация.** В работе методом ГЖХ показана целесообразность исследования одних и тех же проб (образцов) нефти и различных НП на капиллярных колонках с полярной и среднеполярной неподвижными жидкими фазами (НЖФ); определены различные хроматографические характеристики среднестиллятной фракции, в том числе и индексы удерживания Ковача; рассмотрены различные способы расчета индексов Ковача; изучены зависимости индексов Ковача от различных характеристик.

**Ключевые слова:** судебно-экспертное, криминалистическое, товарных нефтепродуктов, бензины, керосины, дизельное, печное топливо.

**Khibiev Khidirlyas Saidovich**  
Candidate of Chemical Sciences,  
EIO № 2 (Makhachkala),  
FCS - Pyatigorsk city CECTU p/f  
chidirlas@mail.ru

**Babayeva Leonora Gulievna**  
Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor,  
Dagestan State University  
chidirlas@mail.ru

**Kurbanova Zhamilat Mukhtarovna**  
Student,  
Dagestan State University  
djamilia1996mus@mail.ru

**Annotation.** The work by the GLC method shows the expediency of the study of the same samples (samples) of oil and various oil-products on capillary columns with polar and nonmoving middle polar liquid phases (NMF); different chromatographic characteristics of the middle distilled-lathian fraction, including Kovacs retention indexes, are determined; different methods of calculation of Kovacs indexes are considered; dependences of Kovacs indexes on different characteristics are studied.

**Keywords:** Forensic, forensic, commercial oil products, gasoline, kerosene, diesel, heating oil.

Судебно-экспертное (криминалистическое) исследование различных товарных нефтепродуктов (НП) (бензины, керосины, дизельное и печное топлива), а также их остатков, имеет важное, а подчас, решающее значение для расследования определенной категории уголовных дел.

Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) широко применяется в нефтехимии для изучения состава нефтей и продуктов на их основе. В настоящее время с помощью этого метода достаточно детально изучен углеводородный состав бензиновых и, в меньшей степени, керосиновых фракций. Значение этого метода в экспертной практике исследования НП определяется тем, что углеводородный состав этих объектов закономерно связан с их целевым назначением, а, следовательно, данные о составе и количественном распределении углеводородов являются необходимыми для отнесения исследуемого НП к конкретной классификационной категории, т.е. для установления его родовой принадлежности [1].

Специфика экспертного исследования позволяет обойтись без решения сложных технических задач, связанных сподробным изучением индивидуального состава НП, и использовать предоставляемую данным методом возможность выявлять сравнительным путем относительные характеристики состава [2].

В работе методом ГЖХ показана целесообразность исследования одних и тех же проб (образцов) нефти и различных НП на капиллярных колонках с полярной и среднеполярной неподвижными жидкими фазами (НЖФ); определены различные хроматографические характеристики среднестиллятной фракции, в том числе и индексы удерживания Ковача; рассмотрены различные способы расчета индексов Ковача; изучены зависимости индексов Ковача от различных характеристик, методом



наименьших квадратов рассчитаны параметры линейных корреляций индексов Ковача от структурных особенностей и свойств n-алканов. Полученные нами концентрационные кривые распределения на различных НЖФ могут быть использованы на практике для определения идентификационных критериев родовой и групповой принадлежности сравниваемых нефтей и НП, в том числе подвергшихся видоизменению в той или иной степени.

### Цель

Изучение среднестиллятной фракции нефти методом ГЖХ с использованием различных по сорбционной способности неподвижных жидких фаз (НЖФ) капиллярных колонок.

### Аппаратура и материалы

Газовый хроматограф (для аналитических целей) Кристалл 5000.1, снабженный пламенно-ионизационным детектором, программный комплекс Хроматек Аналитик 2.6.

Капиллярные кварцевые колонки с нанесенными неподвижными жидкими фазами – неполярная и средней полярности – 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан и 100 полидиметилсилоксан.

Модельная среднестиллятная фракция ( $\rho = 0,751 \text{ г/см}^3$ ;  $\omega (S) = 0,03186 \%$ ) нефти (месторождение «Русский Хутор» Северного Кавказа) для исследования нами выделена перегонкой при атмосферном давлении в соответствии с ГОСТ 2177-99 (ASTM 86 «Стандартный метод исследования перегонки нефтяных продуктов»). Хроматографические картины выделенной фракции и расчетные значения индексов удерживания Ковача и их зависимостей от различных характеристик приведены на рис. №№ 1, 2 и в табл. №№ 1 и 2 в приложении.

Условия хроматографирования:

- газовый хроматограф – «Кристалл 5000.1»;
- колонка – кварцевая капиллярная (50 м, 0,32 мм);
- стационарная фаза – «НР-1» (иммобилизованная полидиметилсилоксановая) 5 мкм;
- стационарная фаза – «НР-5» (иммобилизованная 5 фенилполидиметилсилоксановая) 5 мкм;
- газ-носитель – гелий (постоянный поток,  $V = 18 \text{ см/мин}$ );
- объем пробы – 0,5 мкл;
- деление потока газа-носителя 20 : 1;
- детектор – ПИД;
- температура испарителя – 270 °С;
- температура детектора – 290 °С;
- температурная программа анализа – 37 °С – 3 мин; повышение температуры 5 град/мин до 110 °С – 1 мин, 10 град/мин до 285 °С;
- время анализа 60 мин.

### Методика хроматографирования

Пробу объемом 0,5 – 1 мкл. вводили в испаритель при помощи микрошприца фирмы «Hamilton», одновременно нажимая на кнопку «старт», или с использованием периферийного устройства дозатора автоматического жидкостного (ДАЖ). Предварительно по программе задавали метод с заданными условиями хроматографирования. Управление всей работой хроматографа «Кристалл 5000.1» и обработку хроматограмм выполняли на компьютере при помощи программы «Хроматек Аналитик 2.6».

Зависимости между характеристиками удерживания и свойствами веществ строили при помощи программы «OriginPro». При обработке хроматограмм идентификацию проводили по временам удерживания углеводородов стандартной смеси – пристана и фитана.

Индексы удерживания Ковача позволяют не только идентифицировать компоненты смеси, но и предсказать каким должен быть индекс удерживания того или иного вещества на определенной жидкой фазе и при определенной температуре, и зависят не только от системы сорбат-сорбент, но и от температуры хроматографирования [3].

Расчет проводили по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{(T_{R,i} - T_{R,n})}{(T_{R,(n+1)} - T_{R,n})} + 100 \cdot n,$$

где  $T_{R,i}$  – температура удерживания анализируемого вещества;  $T_{R,n}$  – температура удерживания n-парафина с числом n-атомов углерода;  $T_{R,(n+1)}$  – температура удерживания n-парафина с числом (n+1)-атомов углерода.

В данном случае за стандарт берутся два соседних алкана – до и после исследуемого соединения, т.е.  $T_{R,n} < T_{R,i} < T_{R,(n+1)}$ .

Известно, что вместо температуры удерживания ( $T_R$ ) на практике также используют:  $t'_R$  – исправленное время удерживания или его логарифм,  $lgV_R$  – логарифм удерживаемого объема [4–6].

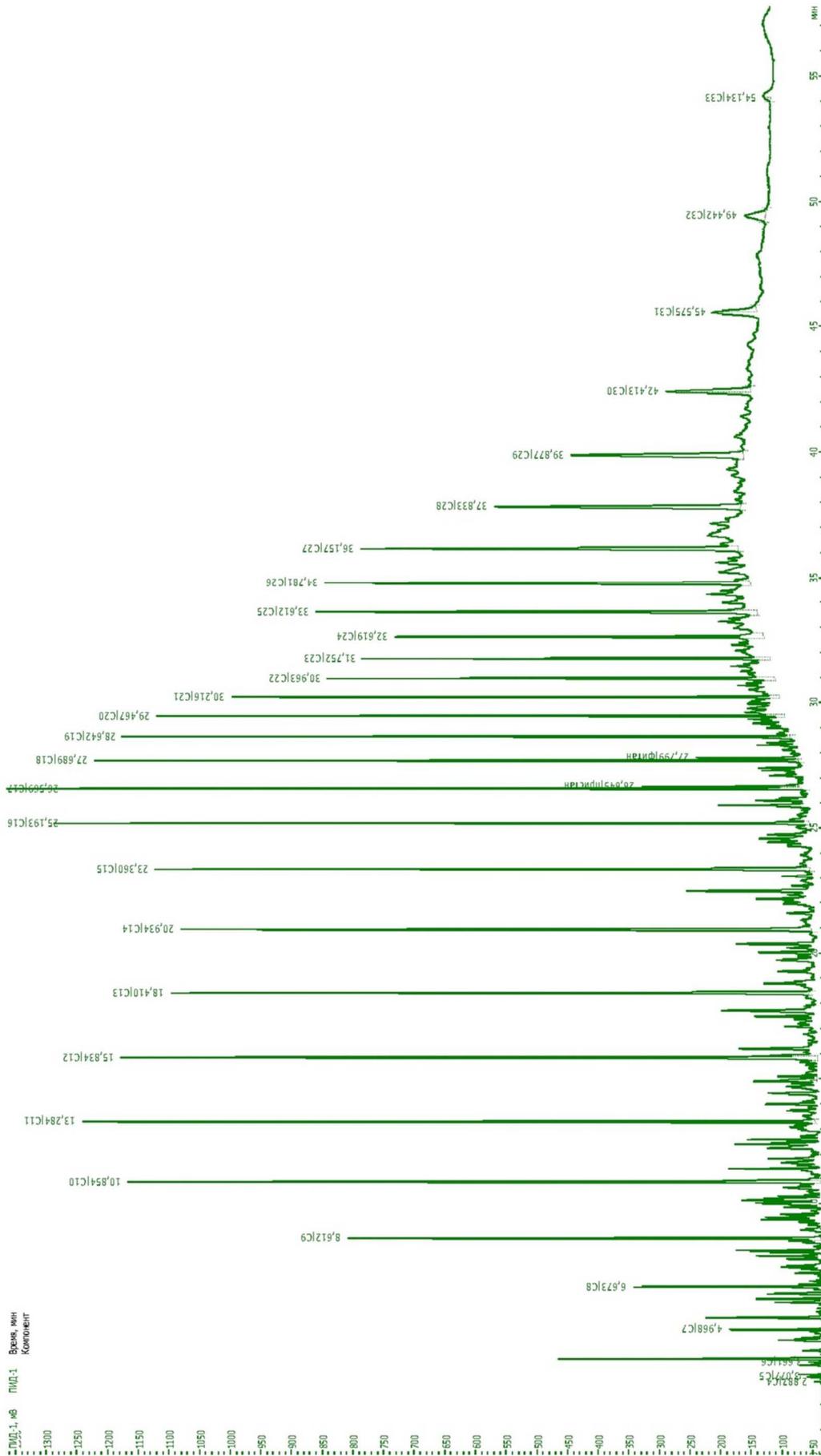


Рисунок 1 – Хроматографическая картина модельной смеси среднедистиллятной фракции нефти «Русский хугор» на колонке с фазой 100 полидиметилсилоксан



Таблица 1 – Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции нефти на колонке с НЖФ – 100 % полиметилсилоксан

№	Число С-атомов	t <sub>R</sub> мин.	t <sub>R</sub> мин.	t <sub>R</sub> мин.	lgI <sub>R</sub>	t <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	T <sub>R</sub> °C	VR, мл	IgV <sub>R</sub>	V <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	IgV <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	S, %	h, %	C, %	1000/T <sub>R</sub>	I
1	C <sub>4</sub>	2,89	0,09	-1,46	0	28,87	2,94	0,47	0	-2,52	20,08	14,63	0,03	34,64	-----	
2	C <sub>5</sub>	3,08	0,28	-0,55	0,01	30,77	3,14	0,50	0,01	-1,96	41,79	27,11	0,07	32,49	424,55	
3	C <sub>6</sub>	3,66	0,86	-0,07	0,03	36,61	3,73	0,57	0,03	-1,47	46,88	24,52	0,08	27,31	530,28	
4	C <sub>7</sub>	5,01	2,21	0,34	0,08	50,06	5,10	0,71	0,08	-1,06	949,58	527,92	0,50	19,98	643,99	
5	C <sub>8</sub>	6,72	3,92	0,59	0,14	67,18	6,85	0,84	0,16	-0,81	1912,79	948,59	1,06	14,88	746,74	
6	C <sub>9</sub>	8,67	5,87	0,77	0,21	86,69	8,84	0,95	0,23	-0,63	5152,47	2074,50	7,73	11,54	846,37	
7	C <sub>10</sub>	10,93	10,57	1,02	0,30	109,25	11,13	1,05	0,32	-0,49	8772,07	2780,82	4,52	9,15	948,01	
8	C <sub>11</sub>	13,37	13,12	1,12	0,38	133,68	13,62	1,13	0,42	-0,38	9457,17	2854,48	5,07	7,48	1048,86	
9	C <sub>12</sub>	15,92	15,7	1,19	0,47	159,22	16,23	1,21	0,52	-0,28	9708,53	2631,66	5,28	6,28	1149,77	
10	C <sub>13</sub>	18,50	18,23	1,26	0,56	185	18,85	1,28	0,63	-0,21	8737,38	2323,49	4,85	5,41	1250,51	
11	C <sub>14</sub>	21,03	20,64	1,32	0,65	210,26	21,43	1,33	0,73	-0,14	8153,30	2126,34	4,75	4,76	1351,09	
12	C <sub>15</sub>	23,44	22,46	1,35	0,74	234,4	23,89	1,38	0,82	-0,08	7793,83	2212,79	4,58	4,26	1458,12	
13	C <sub>16</sub>	25,26	23,83	1,38	0,81	252,59	25,74	1,41	0,89	-0,05	6712,71	2465,64	4,01	3,96	1556,97	
14	C <sub>17</sub>	26,63	23,9	1,38	0,85	266,30	27,14	1,43	0,95	-0,02	6046,92	2559,58	3,64	3,75	1695,14	
15	пристан	27,70	24,94	1,4	0,86	277	28,23	1,45	0,95	-0,02	1257,04	577,88	0,74	3,61	1706,28	
16	C <sub>18</sub>	27,74	25,05	1,4	0,89	277,44	28,27	1,45	0,99	-0,01	5340,81	2419,16	3,16	3,60	1890,94	
17	фитан	27,85	25,89	1,41	0,9	278,49	28,38	1,45	1	0	5286,24	2391,16	0,74	3,59	1910,97	
18	C <sub>19</sub>	28,69	26,72	1,42	0,93	286,92	29,24	1,47	1,03	0,01	5776,14	2336,52	3,16	3,48	2050,57	
19	C <sub>20</sub>	29,52	27,47	1,44	0,96	295,17	30,08	1,48	1,06	0,03	5849,49	2551,35	0,45	3,38	2152,38	
20	C <sub>21</sub>	30,27	28,22	1,45	0,99	302,67	30,84	1,49	1,09	0,04	8925,86	3319,04	2,98	3,30	2249,87	
21	C <sub>22</sub>	31,02	29,03	1,46	1,01	310,21	31,61	1,50	1,13	0,05	13500,32	4170,26	2,81	3,22	2348,36	
22	C <sub>23</sub>	31,83	29,91	1,47	1,04	318,26	32,43	1,51	1,16	0,06	16853,79	4139,16	2,85	3,14	2447,77	
23	C <sub>24</sub>	32,71	30,92	1,49	1,07	327,06	33,32	1,52	1,19	0,07	19470,07	3633,59	3,65	3,06	2546,56	
24	C <sub>25</sub>	33,72	32,09	1,51	1,11	337,16	34,40	1,54	1,23	0,09	16325,62	2953,87	4,88	2,96	2646,14	
25	C <sub>26</sub>	34,90	33,49	1,54	1,15	348,95	35,56	1,55	1,28	0,11	15357,53	2207,24	6,05	2,86	2745,75	
26	C <sub>27</sub>	36,29	35,19	1,55	1,21	362,93	36,98	1,57	1,34	0,13	5914,50	1322,03	7,18	2,75	2845,04	
27	C <sub>28</sub>	37,99	37,29	1,57	1,26	379,98	38,72	1,59	1,41	0,15	9982,46	919,08	6,50	2,63	2944,95	
28	C <sub>29</sub>	40,09	39,85	1,6	1,34	400,89	40,85	1,61	1,49	0,17	6699,96	481,52	6,31	2,49	3044,93	
29	C <sub>30</sub>	42,65	43,04	1,64	1,43	426,52	43,49	1,64	1,59	0,20	914,06	260,61	3,26	2,34	3144,54	
30	C <sub>31</sub>	45,84	46,95	1,67	1,55	458,43	46,71	1,67	1,72	0,24	1507,18	128,47	4,29	2,18	3244,92	
31	C <sub>32</sub>	49,76	51,73	1,71	1,69	497,55	50,70	1,70	1,88	0,27	450,67	43,55	2,43	2,01	3345,04	
32	C <sub>33</sub>	54,53	52,42	1,72	1,86	545,29	55,57	1,75	2,07	0,32			0,55	1,83	-----	

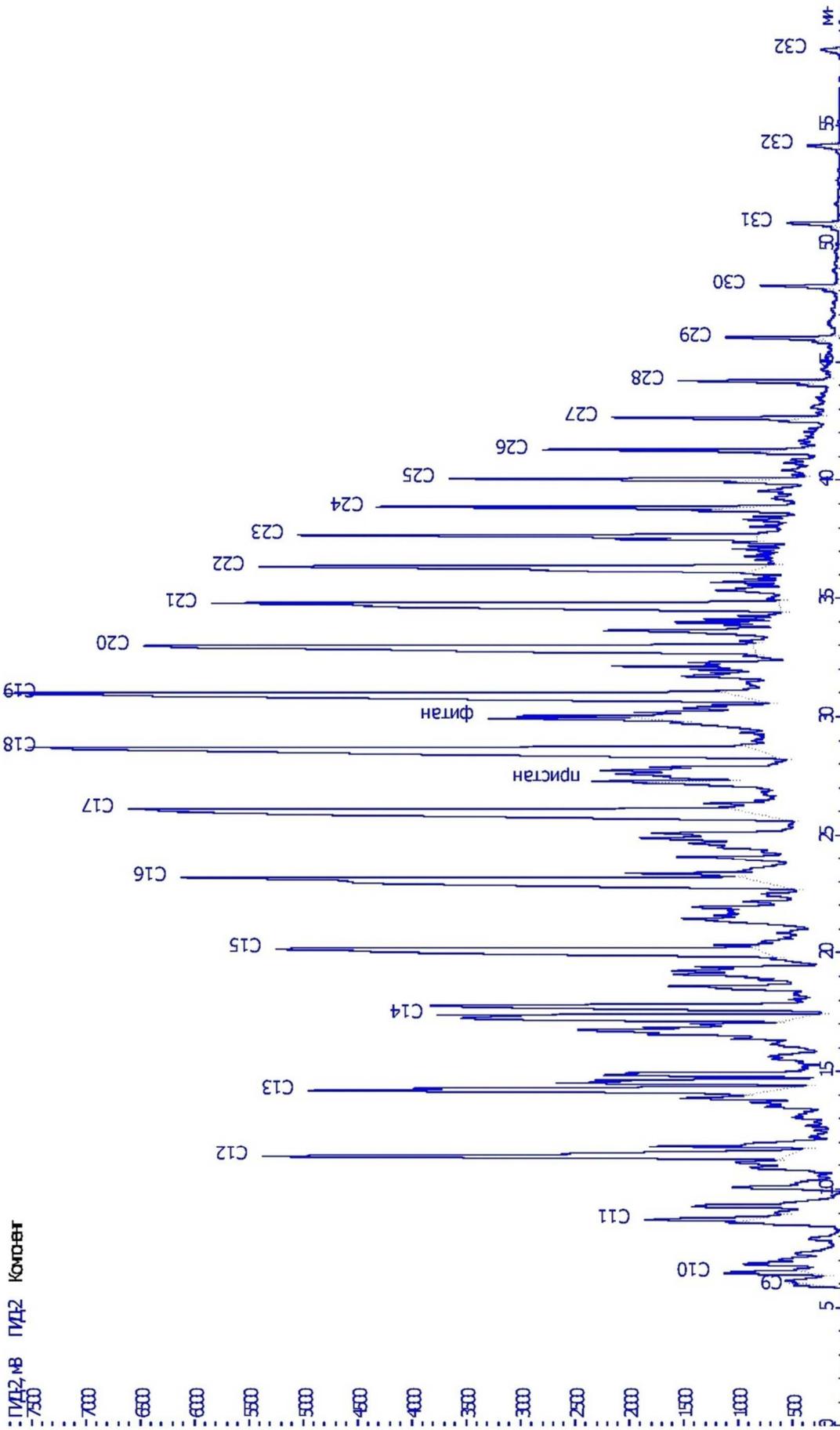


Рисунок 2 – Хроматографическая картина модельной смеси среднедистиллятной фракции нефти «Русский хутор» на колонке с фазой 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан



Таблица 2 – Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднедистиллятной фракции нефти на колонке с НЖФ – 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан

№	Число	t <sub>R</sub> , мин	t <sub>R</sub> <sup>т</sup>	lg t <sub>R</sub> <sup>т</sup>	t <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	T <sub>R</sub> , °C	V <sub>R</sub> , мл	lg V <sub>R</sub>	V <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	lg V <sub>R</sub> <sup>отн</sup>	S, %	h, %	C, %	1000/T <sub>R</sub>	I
1	C <sub>9</sub>	5,95	0,35	-0,46	0,02	59,49	6,06	0,78	0,01	-1,85	0,46	0,50	0,46	16,80	—
2	C <sub>10</sub>	6,46	0,86	-0,07	0,03	64,59	6,58	0,82	0,04	-1,46	1,14	1,21	1,14	15,48	918,31
3	C <sub>11</sub>	8,73	3,13	0,49	0,11	87,34	8,90	0,95	0,13	-0,89	2,83	2,03	2,83	11,45	1046,14
4	C <sub>12</sub>	11,39	5,79	0,76	0,19	113,90	11,61	1,07	0,24	-0,62	5,13	6,46	5,13	8,78	1163,77
5	C <sub>13</sub>	14,19	8,59	0,93	0,29	141,91	14,46	1,16	0,35	-0,45	4,51	5,86	4,51	7,05	1246,78
6	C <sub>14</sub>	17,38	11,77	1,07	0,39	173,77	17,71	1,25	0,48	-0,32	2,16	4,64	2,16	5,75	1353,05
7	C <sub>15</sub>	20,19	14,59	1,16	0,49	201,97	20,58	1,31	0,6	-0,22	1,45	5,96	1,45	4,95	1448,58
8	C <sub>16</sub>	23,18	17,58	1,25	0,59	231,82	23,62	1,37	0,72	-0,14	12,61	6,89	12,61	4,31	1550,32
9	C <sub>17</sub>	26,13	20,53	1,31	0,69	261,29	26,63	1,43	0,84	-0,07	3,92	7,71	3,92	3,82	1672,14
10	пристан	27,27	21,67	1,34	0,71	272,67	27,79	1,44	0,89	-0,05	1,16	2,36	1,16	3,67	1748,77
11	C <sub>18</sub>	28,28	23,13	1,36	0,77	282,79	28,82	1,46	0,95	-0,02	15,19	8,37	15,19	3,54	1854,98
12	фитан	29,93	24,33	1,39	0,81	299,26	30,50	1,48	1	0	1,46	2,99	1,46	3,34	1552,86
13	C <sub>19</sub>	31,04	25,44	1,41	0,85	310,34	33,65	1,50	1,05	0,02	13,55	8,25	13,55	3,22	2035,89
14	C <sub>20</sub>	33,03	27,42	1,44	0,92	330,22	35,47	1,53	1,13	0,05	10,33	7,13	10,33	3,03	2152,57
15	C <sub>21</sub>	34,81	29,21	1,47	0,98	348,13	37,07	1,55	1,20	0,07	9,30	6,48	9,30	2,87	2253,38
16	C <sub>22</sub>	36,38	30,78	1,49	1,03	363,77	38,41	1,57	1,27	0,10	0,01	0,38	0,01	2,75	2354,31
17	C <sub>23</sub>	37,69	32,09	1,51	1,07	376,93	39,63	1,58	1,32	0,12	3,06	4,83	3,06	2,65	2452,35
18	C <sub>24</sub>	38,89	33,29	1,52	1,11	388,91	40,83	1,60	1,37	0,14	3,18	4,56	3,18	2,57	2550,32
19	C <sub>25</sub>	40,07	34,47	1,54	1,15	400,73	42,09	1,61	1,42	0,15	2,48	3,91	2,48	2,49	2649
20	C <sub>26</sub>	41,31	35,71	1,55	1,19	413,03	43,46	1,62	1,47	0,17	1,81	2,92	1,81	2,42	2747,04
21	C <sub>27</sub>	42,65	37,07	1,57	1,24	426,48	45,06	1,64	1,52	0,18	1,47	2,28	1,47	2,34	2846,81
22	C <sub>28</sub>	44,22	38,62	1,59	1,29	442,19	46,93	1,65	1,59	0,20	1,02	1,62	1,02	2,26	2945,76
23	C <sub>29</sub>	46,06	40,46	1,61	1,35	460,56	49,17	1,67	1,66	0,22	0,85	1,19	0,85	2,17	3045,58
24	C <sub>30</sub>	48,25	42,65	1,63	1,43	482,49	51,90	1,69	1,75	0,24	0,45	0,81	0,45	2,07	3145,41
25	C <sub>31</sub>	50,93	45,33	1,66	1,52	509,30	55,20	1,72	1,86	0,27	0,48	0,56	0,48	1,96	3245,36
26	C <sub>32</sub>	54,18	48,57	1,69	1,62	541,73	57,33	1,74	2	0,30	0,23	0,36	0,23	1,85	3344,44
27	C <sub>33</sub>	58,23	52,63	1,72	1,76	582,27	59,43	1,77	2,16	0,34	0,16	0,22	0,16	1,72	—



Мы рассчитали индексы удерживания Ковача в зависимости от трех величин – температуры удерживания ( $T_R$ ), исправленного времени удерживания ( $t'_R$ ) и удерживаемого объема ( $V_R$ ) разными способами, средние значения индексов Ковача n-алканов и их относительные ошибки (табл. 3). Данные таблицы 3 показывают, что точность расчетов возрастает с увеличением числа атомов углерода n-алканов.

**Таблица 3** – Средние значения индексов Ковача для n-алкановсреднедистиллятной фракции по результатам одинаковых условий хроматографирования на разных НЖФ (полярной и умеренной-полярной)

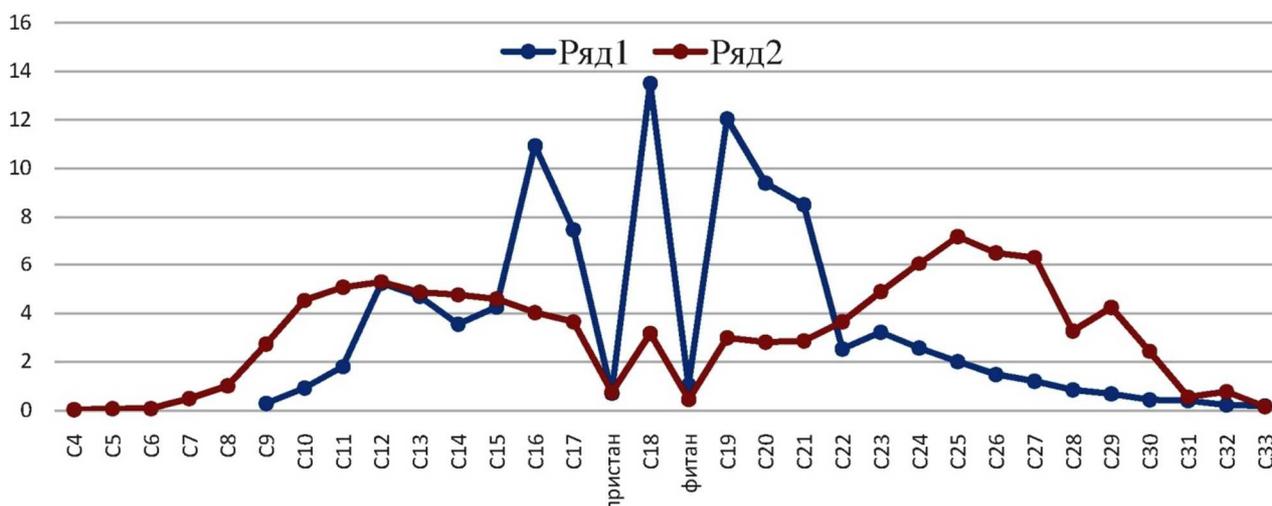
Число атомов	Хроматограмма 1				Хроматограмма 2			
	J(T)	J(lgt' <sub>R</sub> )	J(t' <sub>R</sub> )	J(lg V <sub>R</sub> )	J(T)	J(lgt' <sub>R</sub> )	J(t' <sub>R</sub> )	J(lg V <sub>R</sub> )
C <sub>4</sub>					-----	-----	-----	-----
C <sub>5</sub>					424,55	450,55	424,55	426,21
C <sub>6</sub>					530,28	554,61	530,28	535,85
C <sub>7</sub>					643,99	662,16	643,99	651,71
C <sub>8</sub>					746,74	758,73	746,74	752,69
C <sub>9</sub>	-----	-----	-----	-----	846,37	840,60	826,34	852,61
C <sub>10</sub>	919,05	943,59	919,05	922,62	948,01	973,14	964,79	953,19
C <sub>11</sub>	1046,24	1067,62	1045,61	1052,63	1048,86	1054,65	1030,28	1053,66
C <sub>12</sub>	1148,99	1161,4	1148,99	1155,19	1149,77	1154,55	1150,51	1153,90
C <sub>13</sub>	1246,72	1254,34	1246,72	1251,63	1250,51	1254,62	1251,09	1253,72
C <sub>14</sub>	1353,57	1360	1353,57	1358,17	1354,09	1360	1357,12	1354,67
C <sub>15</sub>	1447,86	1453,18	1431,74	1451,2	1459,12	1458,07	1455,91	1458,75
C <sub>16</sub>	1550,65	1554,36	1583,48	1553,98	1556,97	1596,29	1599,31	1558,93
C <sub>17</sub>	1617,38	1673,91	1645,41	1673,24	1695,14	1605	1601,95	1657,5
пристан	1745,41	1747,06	1753,74	1746,34	1706,28	1795	1790,86	1800
C <sub>18</sub>	1853,74	1854	1853,3	1855	1890,94	1806,25	1811,08	1800
фитан	1953,30	1956,1	1934,69	1954,55	1910,97	1951,72	1950,63	1913,33
C <sub>19</sub>	2034,68	2035,29	2052,73	2035,71	2059,57	2056	2052,38	2052
C <sub>20</sub>	2153,30	2154,1	2153,37	2154	2152,38	2148,83	2149,87	2152,17
C <sub>21</sub>	2253,37	2254,9	2254,4	2254,76	2249,87	2252	2248,36	2252,38
C <sub>22</sub>	2354,40	2356,1	2352,34	2354,29	2348,36	2348,15	2347,77	2345,46
C <sub>23</sub>	2452,34	2452,04	2435,52	2453,33	2447,77	2446,67	2446,14	2450
C <sub>24</sub>	2550,42	2551,61	2548,96	2551,85	2546,14	2545,71	2546,14	2552
C <sub>25</sub>	2648,86	2648,39	2647,77	2648,48	2645,75	2647,5	2645,72	2646,88
C <sub>26</sub>	2745,55	2710	2746,77	2746,67	2745,04	2744,68	2745,17	2746,43
C <sub>27</sub>	2846,76	2847,06	2845,8	2894,39	2814,95	2848,48	2844,89	2845,95
C <sub>28</sub>	2945,79	2947,37	2945,49	2945,95	2944,93	2945,16	2944,93	2946,51
C <sub>29</sub>	3045,49	3047,62	3045,12	3045,46	3044,54	3048,22	3044,54	3046
C <sub>30</sub>	3145,12	3144,89	3142,76	3147,06	3144,92	3147,5	3144,92	3146,35
C <sub>31</sub>	3244,34	3200	3253,12	3246,55	3245,04	3242,61	3245	3246,27
C <sub>32</sub>	3344,64	3356,15	3344,44	3344,44	3356,72	3356,70	3345,04	3347,37
C <sub>33</sub>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Хроматограммасреднедистиллятной фракции, полученной на 100 полидиметилсилоксане, отличается от хроматограммы, полученной на 5 фенил – 95 % полиметилсилоксане, меньшей интенсивностью пиков (по высоте) по отношению области от C<sub>9</sub> до C<sub>13</sub> к области от C<sub>15</sub> до C<sub>19</sub>, а также наличием нефтенного горба. По профилю, качественному и количественному соотношению хроматографических пиков, соответствующих нормальным углеводородам (н-УВ), оцененных визуалью по



относительной интенсивности высот пиков, хроматографические картины одной и той же смеси на различных по природе НЖФ различны.

Кроме профилей хроматограмм объекта исследования, сравнение проводили построением кривых (графиков) распределения парафинов нормального строения от н-бутана до н-триакоктана. Данные кривые отражают относительное количественное содержание н-парафинов и изопреноидов на полученных участках хроматограмм, рассчитанное методом нормировки. Графики распределения парафинов приведены на рисунке 3.



**Рисунок 3** – Концентрационные кривые распределения н-алканов и изопренов (пристан и фитан) среднедистиллятной фракции нефти при хроматографировании на колонках разной полярности

Согласно «Инструкции по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью» для установления общего источника происхождения нефти [7] проводилось определение отношений площадей пиков соседних алканов и изопреноидов ( $C_{15}/C_{16}$ ,  $C_{16}/C_{17}$ ,  $C_{17}/\text{пристан}$ ,  $C_{17}/C_{18}$ ,  $\text{пристан}/C_{18}$ ,  $C_{18}/\text{фитан}$ ,  $\text{пристан}/\text{фитан}$ ,  $\text{фитан}/C_{19}$ ,  $C_{19}/C_{20}$  и т.д. до  $C_{23}/C_{24}$ ). Указанные отношения являются характеристикой углеводородного состава нефти, по которым определяли значения идентификационного (сравнительного) критерия для исследуемого объекта по формуле:

$$A_i = 2 \cdot (X_{ia} - X_{ib}) \cdot 100 / (X_{ia} + X_{ib}),$$

где  $A_i$  – критерий идентичности,  $X_{ia}$  и  $X_{ib}$  – отношение значений площадей пиков соседних алканов и изопреноидов.

В соответствии с используемой методикой два сравниваемых объекта считаются идентичными, если рассчитанные параметры идентификационного (сравнительного) критерия не превышают  $\pm 10$ , что позволяет решить вопрос о принадлежности их общему источнику происхождения (по сырью) или принадлежности единой массе (общая емкость).

Используя средние значения индексов Ковача нами изучены зависимости их от трех характеристик – числа атомов углерода, температуры удерживания и логарифма удерживаемого объема. Это позволило использовать их для построения и расчета различных линейных корреляций (см. рис. 4, 5). Видно, что форма и характер этих зависимостей для средне-дистилляционной фракции нефти различны. Зависимость  $I_{cp} - n$  имеет линейный характер (рис. 4 а и 5 а), а зависимости  $I_{cp} - T_R$  (рис. 4 б, 5 б) и  $I_{cp} - \lg V_R$  (рис. 4 в и 5 в) – нет. Эти данные согласуются с результатами ранее выполненных работ [8–14].

### Выводы

Зависимости индексов Ковача от различных характеристик и параметры линейных корреляций индексов Ковача от структурных особенностей и свойств н-алканов, полученные с высокими значениями коэффициентов корреляции ( $r > 0,99$ ), могут быть использованы на практике для идентификации и расчетов различных хроматографических характеристик гомологического ряда н-алканов, определяющих эксплуатационные свойства фракции.

Проведение сравнительного исследования нефтей и нефтепродуктов, а также продуктов их деградации, методом ГЖХ с целью установления идентификационных критериев целесообразнее проводить с использованием капиллярных колонок с полярной и умеренной полярной неподвижными жидкими фазами.

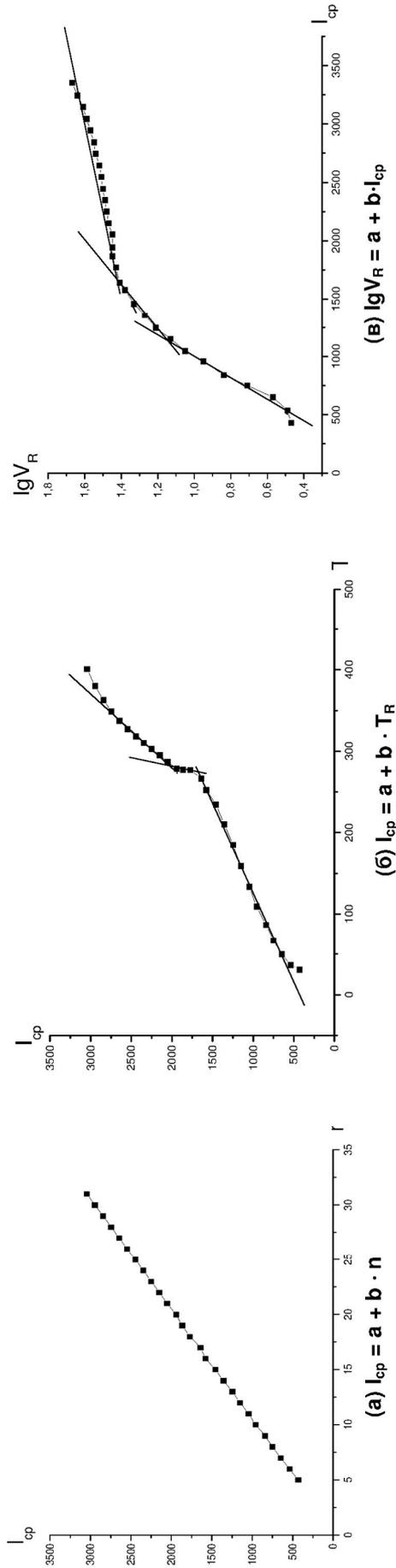


Рисунок 4 а-в – Корреляционные зависимости для средне-дистилляционной фракции нефти «Русский хутор» (НЖФ 100 полидиметилсилоксан)

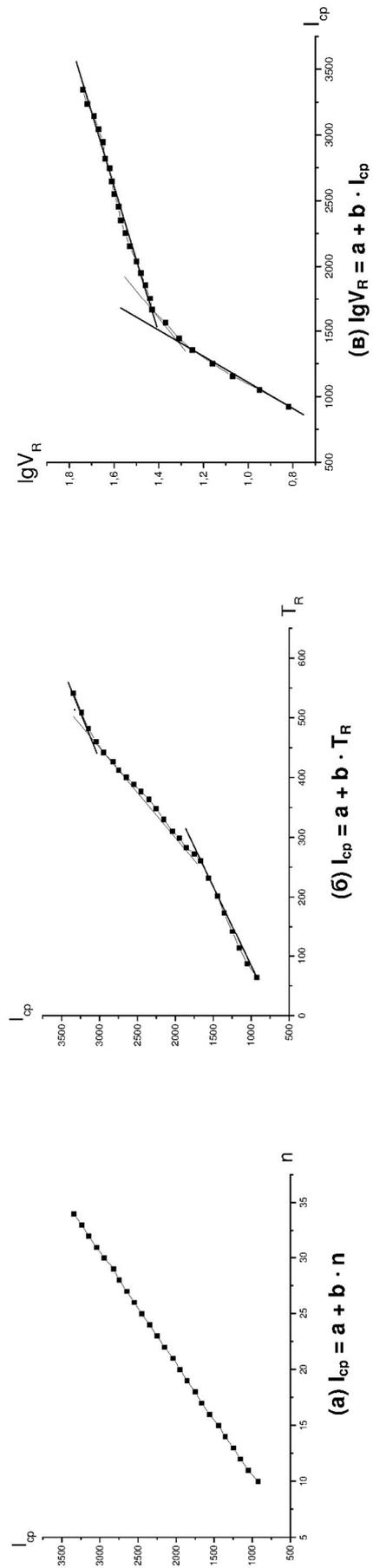


Рисунок 5 а-в – Корреляционные зависимости для средне-дистилляционной фракции нефти «Русский хутор» (НЖФ 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан)



## Литература:

1. Гринберг А.А. Количественное определение группового состава ароматических углеводородов дизельных топлив методом жидкостной хроматографии / А.А. Гринберг [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – № 1. – С. 83–166.
2. Гречко Н.И. Сравнительное исследование товарных марок бензинов методом газо-жидкостной хроматографии / Сб.: Материалы научного симпозиума по химико-биологическим методам исследования вещественных доказательств. – Ташкент, 1970.
3. Чудинов А.Н., Кайгородцев Г.В. Применение методов газовой хроматографии для определения фракционного состава образцов сырой нефти // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 4. – С. 105–113.
4. Плотникова И.Н. Фракционный состав нефти и методы его изучения : учебно-метод. комиссия института геологии и нефтегазовых технологий. – Казань : Казанский университет, 2012. – 30 с.
5. Бурькин М.Б., Рохина, Е.Ф. Исследование углеводородного состава нефти Верхнечонского месторождения хроматографическими методами // Вестник ИргТУ Иркутск. – 2013. – № 11 (82). – С. 244–249.
6. Кузнецов О.Ю. [и др.]. Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 8. – С. 264–269.
7. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью / Утверждена Приказом Министра охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ от 2 августа 1994 г. № 241.
8. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Супиева В.Н. Изучение физико-химических характеристик дизельного топлива методом газожидкостной хроматографии // Материалы IV Межд. конф.: Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов. – Астрахань, 2010. – С. 184–186.
9. Бабаева Л.Г. [и др.]. Использование корреляционного анализа для изучения углеводородного состава и свойств нефти методом газожидкостной хроматографии // Материалы международной конференции: Инноватка – 2011. – Изд. Ульяновского госуниверситета, 2011. – С. 162–164.
10. Бабаева Л.Г. [и др.]. Изучение углеводородного состава некоторых нефтяных фракций методом газожидкостной хроматографии // Материалы Всеросс. конф. «Электрохимия и экология». – Изд. ИПЦ ДГУ, Махачкала, 2011. – С. 61.
11. Бабаева Л.Г. [и др.]. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава от физико-химических характеристик дизельного топлива // Вестник ДГУ – Ест. науки; ИПЦ ДГУ. – Махачкала, 2013. – Вып. 1. – С. 205–211.
12. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова М.Р. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико-химических характеристик остаточной фракции нефти // Сборник научных статей международ.научно-практ. конф.: Актуальные вопросы современных математических и естественных наук. – Екатеринбург, 2015. – С. 37–42.
13. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С. Влияние температурного режима хроматографирования различных нефтяных фракций на коэффициент корреляции // Материалы Росс. научно-практ. конф.: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования. – Махачкала, 2016. – С. 67–70.
14. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова П.Ш. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико-химических характеристик керосиновой фракции // Материалы регион. научно-практ. конф.: Актуальные проблемы химической науки и образования. – Махачкала, 2016. – С. 90–92.

## References:

1. Greenberg A.A. Quantitative determination of the aromatic hydrocarbons of the diesel fuels by the liquid chromatography method // Journal of analytical chemistry. – 1984. – Т. 39. – № 1. – P. 83–166.
2. Grechko N.I. Comparative research of gasoline brands by gas-liquid chromatography / Collection: Proceedings of the scientific symposium on chemical-biological methods of investigation of physical evidence. – Tashkent, 1970.
3. Chudinov A.N., Kaigorodtsev G.V. Application of the gas chromatography methods for determination of the fractional composition of the crude oil samples // Vestnik PNIPIU. Chemical technology and biotechnology. – 2016. – № 4. – P. 105–113.
4. Plotnikova I.N. Fractional composition of oil and methods of its study : teaching and methodical commission of the Institute of Geology and Oil and Gas Technologies. - Kazan : Kazan University, 2012. – 30 p.
5. Burykin M.B., Rohina E.F. Investigation of the hydrocarbon composition of the Verkhnechonskoye oilfield by the chromatographic methods // Vestnik ISTU Irkutsk. – 2013. – № 11 (82). – P. 244–249.
6. Kuznetsov O.Yu. [et al.]. Gas chromatography application for hydrocarbon composition research and oil products identification // Fundamental research. – 2017. – № 8. – P. 264–269.
7. Instruction on identification of the source of pollution of water body with oil / Approved by Order of the Minister of Environment Protection and Natural Resources of the Russian Federation dated August 2, 1994 № 241.
8. Babaeva L.G., Khibiev Kh.S., Supieva V.N. Study of the physicochemical characteristics of the diesel top-layer by the method of gas-liquid chromatography // Proc. of IV Intern. conf.: Fundamental and applied problems of obtaining new materials. – Astrakhan, 2010. – P. 184–186.
9. Babaeva L.G. [et al.]. The use of correlation analysis for the study of hydrocarbon composition and properties of oil by gas-liquid chromatography // Proceedings of the international conference: Innovatka – 2011. – Izd. Ulyanovsk State University, 2011. – P. 162–164.
10. Babaeva L.G. [et al.]. Study of hydrocarbon composition of some oil fractions by the method of gas-liquid chromatography // Proceedings of All-Russian conf. «Electrochemistry and ecology». – Izd. CPI DSU, Makhachkala, 2011. – P. 61.



11. Babaeva L.G. [et al.]. Investigation of the correlation dependence of the hydrocarbon composition on the physicochemical characteristics of the diesel fuel (in Russian) // Vestnik DGU-Est. nauki; IRC DGU. – Makhachkala, 2013. – Issue. 1. – P. 205–211.

12. Babayeva L.G., Khibiev H.S., Magomedova M.R. Investigation of the correlation dependence of hydrocarbon composition of a number of alkanes on the physical and chemical characteristics of the residual oil fraction // Collection of scientific articles of international scientific-practical conf. : Topical issues of modern mathematical and natural sciences. – Ekaterinburg, 2015. – P. 37–42.

13. Babaeva L.G., Khibiev H.S. Influence of the temperature regime of the chromatography of the various oil fractions on the correlation coefficient // Proc. of the Russian scientific-practical conf.: Fundamental problems and applied aspects of chemical science and education. – Makhachkala, 2016. – P. 67–70.

14. Babaeva L.G., Khibiev H.S., Magomedova P.Sh. Investigation of the correlation dependence of the hydrocarbon composition of a number of alkanes on the physicochemical characteristics of the kerosene fraction. – Makhachkala, 2016. – P. 90–92.



УДК 662.6/.9

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАГРЕВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТРУБЧАТОМ ТЕПЛООБМЕННОМ АППАРАТЕ

### OPTIMIZATION OF PROCESS OF HEATING HYDROCARBONS IN A TUBULAR HEAT EXCHANGER

**Худайбердиев Абсалом Абдурасулович**

кандидат технических наук, доцент,  
старший научный сотрудник лаборатории  
«Процессы и аппараты химической технологии»,  
Институт общей неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан  
jarayon@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены вопросы оптимизации процесса нагревания прямогонного газойля теплом гидроочищенного дизельного топлива в промышленном трубчатом теплообменнике.

**Ключевые слова:** перегонка, газойль, дизтопливо, подогрев, теплообменник; поверхность нагрева, производительность, оптимизация, себестоимость.

**Khudaiberdiyev Absalom Abdurasulovich**

Candidate of technical Sciences,  
Associate Professor,  
Senior researcher of the laboratory  
Processes and devices of chemical technology,  
Institute of General inorganic chemistry of  
Academy of Sciences  
of the Republic of Uzbekistan  
jarayon@mail.ru

**Annotation.** The article deals with the optimization of the process of heating straight-run gas oil with the heat of hydrotreated diesel fuel in an industrial tubular heat exchanger.

**Keywords:** distillation, gas oil, diesel fuel, heating, heat exchanger; heating surface, productivity, optimization, cost.

Одним из приоритетных направлений энергосбережения в установке первичной перегонки нефти являются увеличение степени использования тепла вторичных энергоресурсов, максимальное использование рекуперации теплоты и оптимизация режим работы блока теплообменного оборудования технологической установки.

При решении задачи оптимизации процесса подогрева углеводородного сырья целесообразно определить либо рациональные границы его технологических параметров или минимально необходимую поверхность теплообмена, которая обеспечивает заданную производительность (тепловую мощность) аппарата.

При решении задачи оптимизации процесса нагревания жидкого углеводородного сырья, направленной к определению оптимальных границ технологических режимов процесса, в качестве критерия оптимальности удобно выбирать технологическую себестоимость подогретого сырья  $C_m$ .

$$C_m = C_3 N_H + A_m F_m + A_H N_H, \quad (1)$$

где  $C_3$  – себестоимость электроэнергии;  $N_H$  – потребная мощность насоса для перекачки сырья;  $F_m$  – поверхность теплообмена аппарата;  $A_a$  и  $A_H$  – амортизационные отчисления для аппарата и насоса.

Потребная мощность насоса  $N$  (кВт) для перекачки углеводородного сырья по трубкам теплообменника, определяется из выражения [1]:

$$N = (G \cdot \Delta P) / (1000 \rho \eta_H), \quad (2)$$

где  $G$  – массовый расход сырья, кг/с;  $\Delta P$  – гидравлическое сопротивление тракта перекачки сырья, Па;  $\rho$  – плотность сырья, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta_H$  – к.п.д. насоса.

Величина  $\Delta P$  аппарата определяется по известной формуле [1]:

$$\Delta P = 0,5 \nu^2 \rho_H (\lambda L_{\text{общ}} / d_{\text{экв}} + \sum \varphi_i), \quad (3)$$

где  $\nu = G / (0,785 d_{\text{вн}}^2 \rho)$  – скорость потока сырья в трубках аппарата, м/с;  $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр трубок, м;  $\lambda = f(Re)$  – коэффициент трения, определяемый в зависимости от режима движения сырья в трубках;  $Re = (\nu d_{\text{вн}} \rho) / \mu$  – число Рейнольдса;  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости сырья, Па·с;  $L_{\text{общ}} = n l$  – общая длина трубок, м;  $n$  – число труб в аппарате, шт.,  $l$  – длина трубки, м;  $\sum \varphi_i$  – суммарный коэффициент местных сопротивлений.



С учетом производительности теплообменника по сырье  $G$  его теплопередающая поверхность может быть определена по выражению:

$$F = Q / (K \cdot \Delta t_{cp}) = G (c_{вых} t_{вых} - c_{вх} t_{вх}) / (K \cdot \Delta t_{cp}), \tag{4}$$

где  $Q$  – тепловая нагрузка аппарата, Вт;  $c_{вх}$  и  $c_{вых}$  – теплоемкость сырья при температурах его входе в аппарат  $t_{вх}$  и выходе из него  $t_{вых}$ , Дж/(кг °С) [2]:

$$c_p = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} \cdot (1,7182 - 1,5072 \rho_4^{20}), \tag{5}$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи в аппарате, определяется по известной методике [1], используя опытных данных, Вт/(м<sup>2</sup> °С);  $\Delta t_{cp}$  – полезная разность температуры, °С.

Амортизационные отчисления  $A$  зависит от интенсивности работы теплообменника:

$$A_m = (E_n \cdot C_m) / 24 T F, \tag{6}$$

где  $E_n$  – нормативный коэффициент эффективности;  $C_m$  – стоимость аппарата.

Аналогичным образом, амортизационные отчисления для насоса:

$$A_n = (E_n \cdot C_n) / 24 T_n N_n, \tag{7}$$

где  $C_n$  – стоимость насоса.

Технологические ограничения устанавливаются с учетом требований технологического регламента производства производства продукции.

Таким образом, целевая функция критерия оптимальности нагревания углеводородного сырья можно сформулировать как систему уравнений:

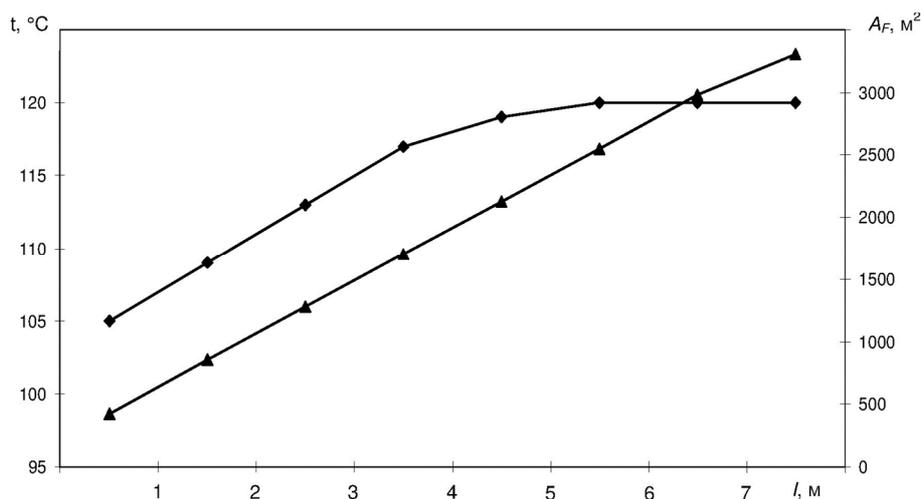
$$\left\{ \begin{array}{l} C_m = C_3 N_n + A_m F_m + A_n N_n; \tag{1} \\ N = (G \Delta P) / (1000 \rho_n \eta_n); \tag{2} \\ \Delta P = 0,5 v^2 \rho (\lambda L_{общ} / d_{экв} + \sum \varphi_i); \tag{3} \\ F = G_n \cdot (c_{вых} t_{вых} - c_{вх} t_{вх}) / (K \cdot \Delta t_{cp}); \tag{4} \\ c_p = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} \cdot (1,7182 - 1,5072 \rho_4^{20}); \tag{5} \\ A_m = (E_n \cdot C_m) / 24 T_n F; \tag{6} \\ A_n = (E_n \cdot C_n) / 24 T_n N; \tag{7} \\ t_{вых} \leq t_{огр}. \end{array} \right.$$

Решение систему уравнений сведено к определению оптимальных пределов температуры подогрева углеводородного сырья при различных технологических режимах процесса в теплообменника.

Целевая функция критерия оптимальности процесса нагревания прямо-гонного газойля теплом гидроочищенного дизельного топлива исследовалась нами применительно к условиям эксплуатации промышленного теплообменника 13Е07 при следующих его конструктивно-технологических параметрах:  $d_{вн} = 0,020$  м,  $n = 202$  шт,  $l = 6$  м; производительность  $V_{20} = 67$  м<sup>3</sup>/ч, плотность газойля  $\rho_{20} = 780$  кг/м<sup>3</sup>;  $t_{e1} = 9$  °С,  $t_{e2} = 28$  °С,  $t_{dm1} = 99$  °С,  $t_{dm2} = 80$  °С,  $\alpha_2 = 202$  Вт/(м<sup>2</sup> °С). Изменение температуры теплоносителей по длине труб  $l$  аппарата взяты из области исследования динамики процесса в нем: для сырья: 1 –  $t_{e2} = 9 \div 33$  °С; 2 –  $t_{e2} = 9 \div 53$  °С; 3 –  $t_{e2} = 9 \div 70$  °С; 4 –  $t_{e2} = 9 \div 85$  °С; для теплоносителя: 5 –  $t_{dm2} = 99 \div 35$  °С; 6 –  $t_{dm2} = 99 \div 55$  °С; 7 –  $t_{dm2} = 99 \div 72$  °С; 8 –  $t_{dm2} = 99 \div 87$  °С.

На рисунке отражена взаимосвязь между поверхностью нагрева  $F$  и амортизационных отчислений  $A_F$  по длине труб  $L$  теплообменника 13Е07.

Как видно из рисунка, пересечения кривых поверхности нагрева  $F$  (1) и амортизационных отчислений  $A_F$  (2) в точке, где значения  $l = 6$  м,  $F = 341,8$  м<sup>2</sup>,  $A_F = 2545,5$  сум и температура нагретого газойля  $t = 120$  °С, по нашему мнению, определяет оптимальную условию работы данного теплообменника при его производительности  $G = 67$  м<sup>3</sup>/ч.



**Рисунок** – Взаимосвязь между поверхностью нагрева  $F$  и амортизационных отчислений  $A_f$  по длине труб теплообменника 13E07

**Литература:**

1. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / под ред. П.Г. Романкова. – Л. : Химия, 1987. – 10-е изд., перераб. и доп. – 576 с.
2. Глаголева О.Ф. [и др.]. Технология переработки нефти в 2-х частях / под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – Ч. I: Первичная переработка нефти. – 400 с.

**References:**

1. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and tasks on the course of the processes and the chemical technology apparatuses : a manual for higher education institutions / edited by P.G. Romankova. – L. : Chemistry, 1987. – 10th ed., reworking and additional. – 576 p.
2. Glagoleva O.F. [et al.]. Technology of oil refining in 2 parts / Under edition of O.F. Glagoleva and V.M. Kapustina. – M. : Chemistry, Colossus, 2006. – Part I: Primary oil refining. – 400 p.



УДК 662.6/.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА НАГРЕВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТРУБЧАТОМ АППАРАТЕ

### STUDY OF THE DYNAMICS OF THE PROCESS OF HEATING HYDROCARBONS IN A TUBULAR APPARATUS

**Худайбердиев Абсалом Абдурасулович**

кандидат технических наук, доцент,  
старший научный сотрудник лаборатории  
«Процессы и аппараты химической технологии»,  
Институт общей неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан  
jarayon@mail.ru

**Khudaiberdiyev Absalom Abdurasulovich**  
Candidate of technical Sciences,  
Associate Professor,  
Senior researcher of the laboratory  
Processes and devices of chemical technology,  
Institute of General inorganic chemistry of  
Academy of Sciences  
of the Republic of Uzbekistan  
jarayon@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены результаты математического моделирования процесса нагревания углеводородного сырья в опытном трубчатом теплообменнике.

**Annotation.** The article presents the results of mathematical modeling of the process of heating hydrocarbon raw materials in a pilot tubular heat exchanger.

**Ключевые слова:** углеводородное сырьё, нефть, нагревание, пар, теплообменник; теплообменная труба, моделирование, модель, динамика, переходные процессы.

**Keywords:** hydrocarbon raw materials, oil, heating, steam, heat exchanger; heat exchange pipe, modeling, model, dynamics, transients.

Используя методов системного анализа нами определена иерархическая структура процесса нагревания углеводородного сырья парами дистиллятов топливных фракций в трубчатых теплообменниках и построена его математическая модель, включающей в себя локальные математические описания элементарных процессов конденсации пара в кожухе (1), изменения температуры жидкости в камере распределения (2), теплообмена в стенках трубок (3) и подогрева жидкости в трубках (4) аппарата, включая выражений для определения плотности (5) и теплоемкости (6) сырья:

$$\left\{ \begin{array}{l} t_{кнj} = t_{кнj-1} + (t_{кн\text{вх}} - t_{кнj-1}) \cdot (D_{п}/V_{кп\rho_{п}}) \cdot \Delta\tau; \quad (1) \\ t_{жj} = t_{жj-1} + (t_{ж\text{вх}} - t_{жj-1}) \cdot (G_{ж}/V_{кам\rho_{ж}}) \cdot \Delta\tau; \quad (2) \\ dt_{см2}/dt = [4/(d_{нр}^2 - d_{вн}^2) \cdot \rho_{см}c_{см}] \cdot [\alpha_1 d_{нр}(t_{кн} - t_{см1}) - \alpha_2 d_{вн}(t_{см2} - t_{ж1})]; \quad (3) \\ d_{вж2}/dt = (4/\pi \cdot d_{вн}^2 \ln\rho_{ж2}c_{ж2}) \cdot [G_{ж}(c_{ж1}t_{ж1} - c_{ж2}t_{ж2}) + \alpha_2 \cdot \pi d_{вн} \ln(t_{см2} - t_{ж1})]; \quad (4) \\ \rho_4^t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000} \cdot (t - 20); \quad (5) \\ c_p = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} \cdot (1,7182 - 1,5072\rho_4^{20}), \quad (6) \end{array} \right.$$

где  $D_{п}$ ,  $t_{кн}$  и  $\rho_{п}$  – расход, температура конденсации и плотность углеводородных паров;  $G_{ж}$  и  $\rho_{ж}$  – расход и плотность нагреваемого сырья;  $d_{нр}$ ,  $d_{вн}$  и  $n$  – наружный и внутренний диаметры теплопередающих труб и их количество в аппарате;  $t_{см}$ ,  $\rho_{см}$  и  $c_{см}$  – температура, плотность и теплоемкость материала труб;  $t_{ж1}$  и  $t_{ж2}$  – температура сырья на входе и выходе из аппарата;  $\rho_4^{20}$ ,  $\rho_{ж}$  и  $c_{ж}$ , – плотность и теплоемкость сырья;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи, определяемые по данным опытов, в зависимости от гидродинамических режимов потоков в межтрубном и трубном пространствах теплообменника.

Предложенная модель процесса позволит исследовать переходные характеристики процесса – изменения температуры теплоносителей по времени  $\tau$  в конструктивных зонах теплообменного аппарата.

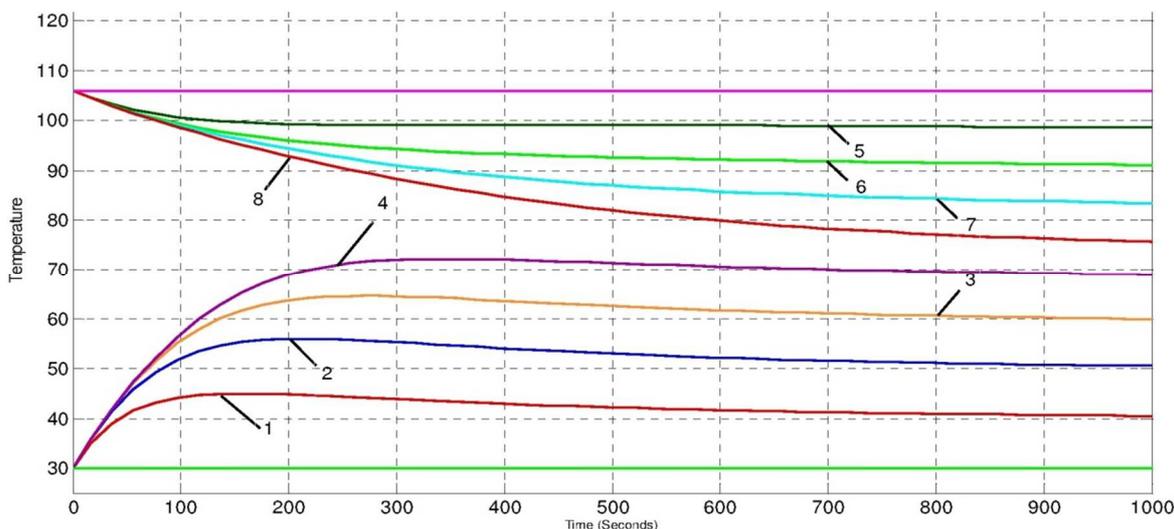
На математической модели процесса нами исследованы динамические характеристики опытного трубчатого теплообменника [1, 2]. Целью исследований являлись установление влияния различных технологических факторов (возмущающих воздействий) на характер изменения температуры нагреваемого сырья на выходе из аппарата.

Компьютерное моделирование процесса динамику подогрева сырья выполнено с использованием матричной системы MATLAB 7. При исследованиях трубная часть опытного теплообменника по



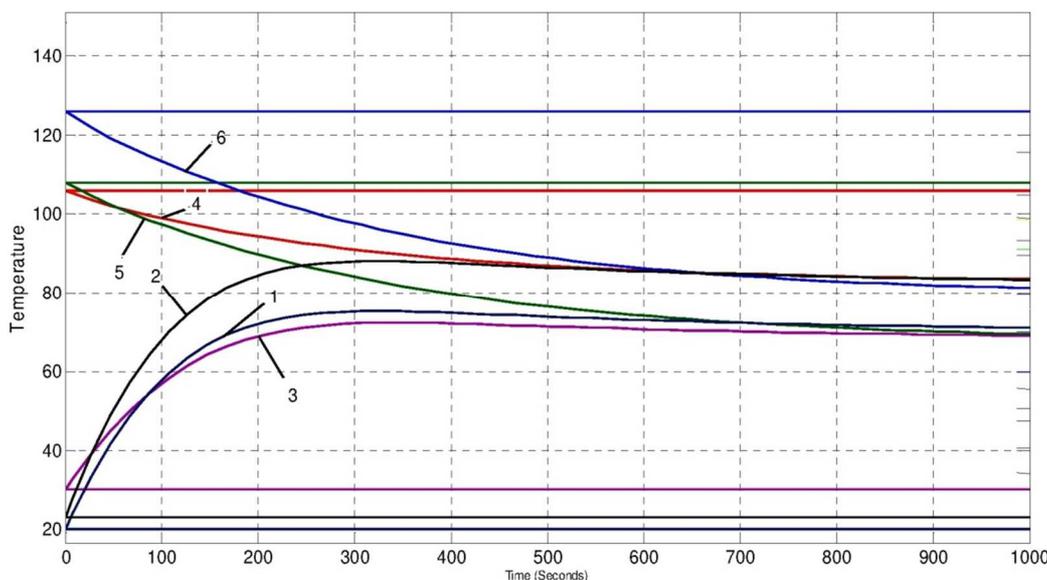
длине разделено на четыре квазиаппарата – подсистемы по структуре потоков теплоносителей. По результатам компьютерного моделирования построены кривые переходных процессов по температуре теплоносителей на выходе из теплообменника модельном трубчатом теплообменнике по данным опытов (рис. 1 и 2).

Как видно из рисунка 1, в ходе процесса температура нефти на выходе из опытного теплообменника может достичь от 30 до 69 °С (кривая 4). Продолжительность переходного процесса нагревания в аппарате при заданном расходе нефти  $G_H = 0,03556$  кг/с и ее начальной температуре  $t_{H1} = 30$  °С составляет 800–950 с. При этом горячий теплоноситель (пары газового конденсата) в количестве  $G_{ЭК} = 0,009$  кг/с отдавая свое тепло холодной нефти охлаждается от 106 °С до  $t_{ЭК2} = 75,7$  °С (кривая 8) в течении 700–1100 с.



**Рисунок 1** – Переходные характеристики модельного квазитрубчатого модельного теплообменника по температуре теплоносителей:  
 по каналу движения нефти: 1 – 30÷40,6 °С,  $\tau = 800$  с; 2 – 30÷50,6 °С,  $\tau = 900$  с;  
 3 – 30÷60 °С,  $\tau = 900$  с; 4 – 30÷69 °С,  $\tau = 950$  с;  
 по каналу движения теплоносителя: 5 – 106÷98,7 °С,  $\tau = 700$  с; 6 – 106÷91,1 °С,  $\tau = 800$  с;  
 7 – 106÷83,5 °С,  $\tau = 900$  с; 8 – 106÷75,7 °С,  $\tau = 1100$  с

На рисунке 2 представлены переходные характеристики модельного теплообменника по температуре теплоносителей при значениях их начальной температуры  $t_{H1} = 20, 23$  и  $30$  °С и  $t_{ЭК1} = 106, 108$  и  $126$  °С в указанных выше их расходах.



**Рисунок 2** – Переходные характеристики лабораторного трубчатого теплообменника по температуре теплоносителей: 1 –  $t_{H2} = 20$ ÷71 °С,  $\tau = 700$  с и 5 –  $t_{ЭК2} = 108$ ÷69,4 °С,  $\tau = 1000$  с; 2 –  $t_{H1} = 23$ ÷83,4 °С,  $\tau = 700$  с и 6 –  $t_{ЭК1} = 126$ ÷81,2 °С,  $\tau = 1100$  с; 3 –  $t_{H1} = 30$ ÷69 °С,  $\tau = 800$  с и 4 –  $t_{ЭК1} = 106$ ÷75,7 °С,  $\tau = 750$  с



Из рисунка 2 видно, что в модельном теплообменнике нефть в трех вариантах компьютерного эксперимента подогревается от 20 до 71 °С (кривая 1), от 23 до 83,4 °С (кривая 2) и от 30 до 69 °С (кривая 3). При этих вариантах экспериментов горячий теплоноситель (пары газового конденсата) в ходе процесса охлаждается соответственно от 108 до 69,4 °С (кривая 5), от 126 до 81,2 °С (кривая 6) и от 106 до 75,7 °С (кривая 4).

Продолжительность переходного процесса в модельном аппарате по каналу движения нефти при ее расходе  $G_H = 0,03556$  кг/с составляет 700–800 с, а по каналу движения теплоносителя колеблется в пределах 700–1100 с, в зависимости от начальной их температуры.

Плавность переходных характеристик по температуре теплоносителей в течении всего периода экспериментов свидетельствует о динамической устойчивости и управляемости процесса в условиях наличия возмущающих воздействий по каналу «расход – температура» в модельном теплообменнике.

#### Литература:

1. Салимов З.С., Худайбердиев А.А., Худайбердиев Аб.А. Распределение температуры нефти при нагревании её парами углеводородного сырья в двухтрубчатом теплообменнике // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2011. – № 3. – С. 72–75.
2. Салимов З.С., Худайбердиев А.А., Худайбердиев Аб.А. Изучение процесса нагревания нефти углеводородными парами в трубчатом аппарате // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2011. – № 5. – С. 57–61.

#### References:

1. Salimov Z.S., Khudaiberdiev A.A., Khudaiberdiev Ab.A. Distribution of oil temperature by steam heating of hydrocarbon raw materials in a two-pipe heat exchanger // Uzbek Chemical Journal. – Tashkent, 2011. – № 3. – P. 72–75.
2. Salimov Z.S., Khudaiberdiev A.A., Khudaiberdiev Ab.A. Study of the process of oil heating with carbon-carbon vapor in the tubular apparatus // Uzbek Chemical Journal. – Tashkent, 2011. – № 5. – P. 57–61.



УДК 66.074.5.081.3

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АБСОРБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТА АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА

## THE WAYS OF ENHANCEMENT OF ABSORBING CAPACITY OF AMINE GAS TREATING AGENT

### Черкасова Елена Игоревна

кандидат технических наук,  
доцент кафедры химической  
технологии переработки нефти и газа,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
cherkasova.kstu@yandex.ru

### Ситдыкова Камила Наилевна

студент,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
kamik95@bk.ru

### Салахов Илшат Илгизович

кандидат технических наук,  
доцент кафедры химической  
технологии переработки нефти и газа,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
cherkasova.kstu@yandex.ru

**Аннотация.** Рассмотрены новые методы повышения качества аминовой очистки газов, приведены достоинства и возможности, которые позволят вести процесс очистки более эффективно.

**Ключевые слова:** очистка, сероводород, реагенты, кислые компоненты, абсорбция.

### Cherkasova Elena Igorevna

PhD, Associate Professor department  
of chemical technology of oil  
and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
cherkasova.kstu@yandex.ru

### Sitdikova Kamila Nailevna

Student,  
Kazan National Research  
Technological University  
kamik95@bk.ru

### Salakhov Ilshat Ilgizovich

PhD, Associate Professor department  
of chemical technology of oil  
and gas processing,  
Kazan National Research  
Technological University  
cherkasova.kstu@yandex.ru

**Annotation.** New methods of quality improvements of amine gas cleaning was examined. Some advantages and possibilities, which will enable to organize the process of purification more efficiently are adduced.

**Keywords:** cleaning, hydrogen sulfide, reagents, acid components, absorption.

Очистка газов от сероводорода является основополагающим процессом подготовки газа к его дальнейшей переработке ввиду неблагоприятного воздействия на газ кислых компонентов, содержащихся в нем. широкое применение в процессах удаления кислых компонентов нашли хемосорбционные способы, среди которых аминовые процессы являются наиболее распространенными. Для выбора метода в промышленности значительную роль играет техническая и коммерческая доступность и физико-химические характеристики абсорбента.

Известны абсорбционные способы очистки газов от кислых компонентов, среди которых:

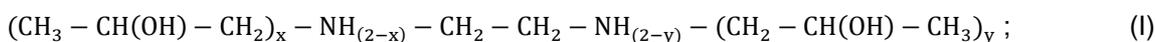
- моноэтаноламиновый способ (МЭА), хемосорбентом которого является водный раствор моноэтаноламина с содержанием от 15–30 % мас.
- диэтаноламиновый способ (ДЭА) с использованием 30–50 % мас. диэтаноламина.
- метилдиэтаноламиновый способ (МДЭА), в соотношении 40–50 % мас. метилдиэтаноламина и котловой воды [1].

Но несмотря на обилие методов и способов, отвечающих требованиям процесса абсорбционной очистки, актуальным является нахождение путей повышения эффективности процесса удаления кислых компонентов газа, в частности увеличение поглотительной способности абсорбентов газа. Для более полной характеристики рассматриваемого вопроса были изучены характеристики наиболее распространенных абсорбентов на основе моноэтаноламина, диэтаноламина и метилдиэтаноламина. Наряду с этим необходимо отметить, что абсорбент МЭА обладает довольно низкой термической стабильностью и имеет повышенную склонность к вспениванию, что является значительным недостатком при проведении процесса очистки, а недостатком абсорбента на основе ДЭА является низкая поглотительная способность раствора [2, 3].



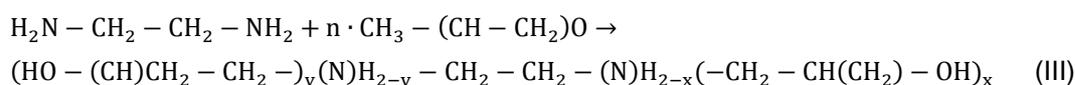
Большими положительными характеристиками обладает метилдиэтанолоаминовый абсорбент (МДЭА), которому очень близки предлагаемые реагенты, однако недостатком является сравнительно низкая поглотительная способность [3].

Решить данную проблему возможно созданием абсорбента для очистки газов от сероводорода и углекислого газа, включающего полиалканолэтилендиамин (формулы I, II) и воду в соотношении компонентов алканоламин – 20–30 % мас., вода – остальное; где  $x = 1-2$ ,  $y = 0-1$  [4]:

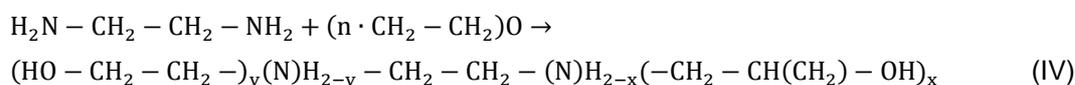


Полиалканолэтилендиамин представляет собой оксиэтилированные и оксипропилированные продукты этилендиамина [5]. Данные реагенты являются промежуточными соединениями при производстве проксаминов (неионогенных поверхностно-активных веществ на основе этилен-диамина), применяемых при деэмульгировании нефти и увеличения нефтеотдачи нефтяных пластов.

Полиалканолэтилендиамины получают путем присоединения оксида пропилена или оксида этилена к этилендиамину по следующим реакциям (формулы III, IV), где  $n = 1-4$ ,  $y = 1-2$ ,  $x = 0-2$ :



этилендиамин оксид пропилена оксипропилированный этилендиамин;



этилендиамин оксид пропилена оксиэтилированный этилендиамин.

Физико-химические свойства полиалканолэтилендиаминов представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Физико-химические свойства полиалканолэтилендиаминов

Реагент	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл	Показатель преломления, $n_d^{20}$
МДЭА (метилдиэтаноламин)	247	1,0180	1,4347
МОПЭДА (моноизопропанолэтилендиамин)	254	1,1013	1,4963
ДОПЭДА (диизопропанолэтилендиамин)	329	1,1106	1,5002
МОЭЭДА (моноэтанолэтилендиамин)	231	1,0751	1,4856
ДОЭЭДА (диэтанолэтилендиамин)	303	1,0942	1,4961

Абсорбенты на основе полиалканолэтилендиаминов обладают меньшей упругостью паров по сравнению с абсорбентами на основе метилдиэтанолamina (табл. 1), что позволяет говорить о меньших потерях от испарения, повышенной поглотительной способности по отношению к сероводороду и углекислому газу [4].

Также для повышения степени очистки газов с низким давлением от сероводорода, предлагается на контактирование с раствором алканоламинов в присутствии полисульфидов, стабилизированных щелочью, подавать водный раствор смеси моноэтанолamina и метилдиэтанолamina при соотношении компонентов: моноэтаноламин 9–18 % мас., метилдиэтаноламин 24–42 % мас. и вода [6].

Введение в состав абсорбента раствора МЭА в количестве 9–18 % мас. позволяет обеспечить эффективную очистку газа от кислых компонентов при низких давлениях, а раствор МДЭА в количестве 24–42 % мас. обеспечивает селективность абсорбента по сероводороду. Увеличение доли МДЭА и снижение доли МЭА в растворе за пределами указанных концентраций делает возможным увеличение селективности, но, к тому же, ухудшает очистку газа и, наоборот, снижает доли МДЭА и увеличение доли МЭА уменьшает селективность процесса, но значительно улучшает очистку. Поэтому соотношение МДЭА и МЭА в растворе определяется в пределах указанных концентраций в каждом конкретном случае в зависимости от содержания сероводорода ( $H_2S$ ) и диоксида углерода ( $CO_2$ ) в очищаемом газе, его давления, требуемой селективности по  $H_2S$  и степени очистки газа. Таким образом, в предлагаемом способе абсорбент с определенным содержанием МЭА и МДЭА позволяет очищать газ, в состав которого входит  $H_2S$  и  $CO_2$  (до содержания сероводорода в очищенном газе не более 7 мг/м<sup>3</sup>), при низких давлениях (от 0,6 кгс/см<sup>2</sup>) и при этом селективно, то есть позволяет извлекать преимущественно  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$  [6].



Селективное извлечение  $H_2S$  обеспечивает получение кислого газа с повышенным содержанием  $H_2S$  (более 45 % об.), что упрощает его дальнейшую утилизацию процессом прямого Клауса.

Таким образом, данный способ позволяет производить экономически эффективную селективную очистку углеводородного газа от сероводорода при низком давлении без необходимости предварительного компримирования. В дальнейшем, при необходимости, очищенный газ можно сжимать на сравнительно недорогом компрессорном оборудовании с использованием холодильников и сепараторов, выполненных из материалов без жестких требований по стойкости к коррозии. Основное оборудование установки удаления кислых компонентов газа также можно изготавливать из низколегированной стали, в связи с тем, что применяемый абсорбент в своем составе содержит полисульфидный ингибитор коррозии [6].

Данные способы могут позволить повысить эффективность процесса удаления кислых компонентов газа, снизить коррозию оборудования и трубопроводов, увеличить поглотительную способность абсорбента, увеличить селективность извлечения сероводорода в присутствии диоксида углерода, а также снизить эксплуатационные затраты, что благоприятно скажется на экономической стороне вопроса.

#### Литература:

1. URL : <https://docplayer.ru/44370441-Tehnologii-ochistki-poputnogo-neftyanogo-gaza-ot-serovodoroda.html>
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа : Гилем, 2002 – 672 с.
3. Николаев В.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. – М. : Недра, 1998. – С. 15–76.
4. Патент РФ № 2416458, МПК6 В01D 53/14. – Опубл. 20.04.2011.
5. Левченко Д.Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М. : Химия, 1985. – 168 с.
6. Патент РФ № 2412745, МПК6 В01D 53/14. – Опубл. 27.02.2011.

#### References:

1. URL : <https://docplayer.ru/44370441-Tehnologii-ochistki-poputnogo-neftyanogo-gaza-ot-serovodoroda.html>
2. Akhmetov S.A. Technology of deep processing of oil and gas. – Ufa : Gil, 2002 – 672 p.
3. Nikolaev V.V. Basic processes of physical and physical-chemical gas processing. – M. : Nedra, 1998. – P. 15–76.
4. Patent RF № 2416458, IPC 6 B01D 53/14. – Publ. 20.04.2011.
5. Levchenko D.N. Technology of oil desalination at oil refineries. – M. : Chemistry, 1985. – 168 p.
6. Patent RF № 2412745, IPC 6 B01D 53/14. – Publ. 27.02.2011.



УДК 66-2

## ОБЛАСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ КЛАПАННОЙ ТАРЕЛКИ С КРУГЛЫМ ПОЛНОПОДЪЕМНЫМ КЛАПАНОМ

### AREAS OF EFFECTIVE OPERATION OF THE VALVE PLATE WITH A ROUND FULL-LIFT VALVE

#### Чуракова Светлана Константиновна

доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры нефтехимии  
и химической технологии,  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
churakovack@rambler.ru

#### Лесной Денис Вячеславович

аспирант,  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет  
denislesnoy1992@gmail.com

#### Маннанов Тимур Ильнурович

аспирант,  
Уфимский государственный  
нефтяной технический университет  
t.i.mannanov@yandex.ru

**Аннотация.** Данная статья посвящена обзору области эффективной работы клапанной тарелки с круглым полноподъемным клапаном.

**Ключевые слова:** клапанная тарелка с круглым полноподъемным клапаном, область эффективной работы клапанной тарелки.

#### Churakova Svetlana Konstantinovna

Doctor of Technical Sciences, Professor  
Professor of Department of Petrochemistry  
and Chemical Technology,  
Ufa State Petroleum Technological University  
churakovack@rambler.ru

#### Lesnoy Denis Vyacheslavovich

Post-graduate,  
Ufa State Petroleum Technological University  
denislesnoy1992@gmail.com

#### Mannanov Timur Ilnurovich

Post-graduate,  
Ufa State Petroleum Technological University  
t.i.mannanov@yandex.ru

**Annotation.** This article is devoted to an overview of the area of effective operation of the valve plate with a round full-lift valve.

**Keywords:** the valve plate with a round full-lift valve, the area of effective operation of the valve plate.

Одним из самых энергоемких процессов на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии является процесс ректификации смесей [1, с. 5]. Эффективность работы ректификационных колонн зависит в первую очередь от контактных устройств. Выбор типа контактного устройства зависит от состава сырья, соотношения отбора дистиллята и остатка, параметров процесса и мощности производства.

Разработка внутренних контактных устройств с высоким коэффициентом полезного действия и низким гидравлическим сопротивлением является приоритетной задачей как в России, так и зарубежом [2, с. 133].

В этой работе рассматриваются результаты изучения области эффективной работы клапанной тарелки с круглым полноподъемным клапаном.

При оценке эффективности тарелок обычно принимают во внимание следующие показатели:

- производительность по жидкости  $L$ , рассчитанную на площадь свободного сечения колонны;
- производительность по пару или  $F$ -фактор;
- эффективность контактного устройства, которую для тарельчатых аппаратов оценивают через КПД по Мерфи;
- гидравлическое сопротивление контактных устройств, характеризующее энергетические затраты на проведение процесса;
- диапазон устойчивой работы;
- сопротивление одной теоретической ступени при разных рабочих нагрузках;
- возможность работы на средах, склонных к образованию инкрустаций, полимеризации;
- простоту конструкции, проявляющуюся в трудоемкости изготовления, монтажа, ремонтов;
- металлоемкость.



В настоящее время существует большое многообразие тарельчатых и насадочных контактных устройств, отличающихся по конструкции, по организации контакта фаз, по перепаду давления и т.д. [3, с. 40]. Выбор конкретного типа контактного устройства обуславливается технико-эксплуатационными характеристиками, основной из которых является область эффективной и устойчивой работы [4, с. 65] и диапазон рабочих нагрузок.

Диапазон рабочих нагрузок  $n$ , равный отношению максимальной и минимальной допустимых скоростей пара в колонне является важной характеристикой, показывающей пределы сохранения высокого КПД. Чем больше значение  $n$ , тем больше колебания нагрузок по жидкой и паровой фазам можно допустить в условиях эффективной эксплуатации аппарата с тем или иным типом контактных устройств.

Для оценки диапазона эффективной работы тарелок строится область устойчивой работы, которая принципиально показана на рисунке 1.

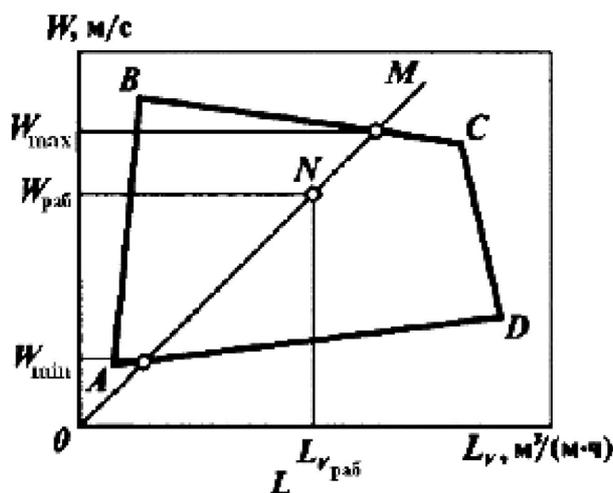


Рисунок 1 – Область устойчивой работы тарелки

Максимально допустимая скорость пара в колонне (линия BC) определяется величиной допустимого уноса жидкости, которая обычно принимается равной 10 %. Линия AD определяет минимально допустимые скорости пара, соответствующие 10 % провалу жидкости. Справа область устойчивой работы ограничена линией CD, которая соответствует максимальным нагрузкам по жидкости, соответствующим 85 % режима «захлебывания». Линия AB определяет минимальные нагрузки по жидкости, при которых на тарелке обеспечивается устойчивый барботажный слой и отсутствует «проскок» пара.

Линия OM, соединяющая рабочую точку  $N_c$  началом координат, называется рабочей линией процесса. Пересечение рабочей линии OM с прямыми, ограничивающими область устойчивой работы тарелки, позволяет определить максимальную и минимальную допустимую скорость пара в колонне.

Нагрузки по пару и жидкости, соответствующие координатам любой точки внутри области, обеспечивают устойчивую работу аппарата.

В таблице 1 представлены диапазоны нагрузок  $n$  для тарелок некоторых типов [5, с. 14].

Таблица 1 – Диапазоны нагрузок для тарелок некоторых типов

Тип тарелки	Значение $n$
Решетчатые и ситчатые провального типа	2
Из S-образных элементов	2,5
Струйные	3
Клапанные	3,5
Колпачковые	4

На рисунке 2 расположена область эффективной работы, полученная нами экспериментальным путем на испытательном стенде для клапанной тарелки с круглым полноподъемным клапаном в наложении на область эффективной работы клапанной тарелки с круглым клапаном с смещенным центром тяжести.

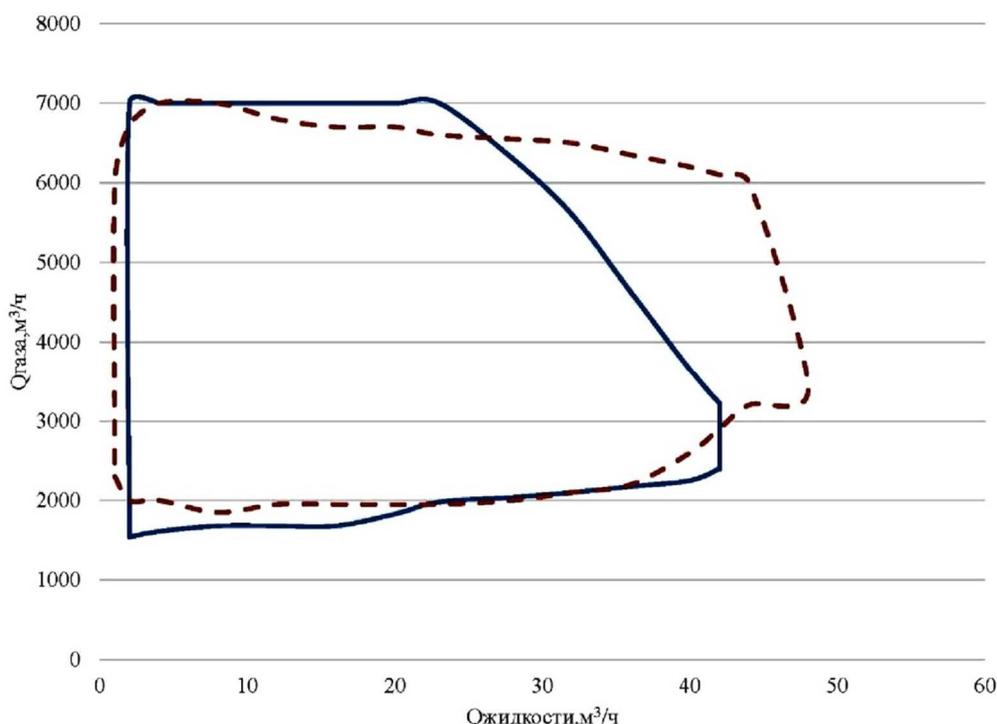


Рисунок 2 – Сравнение областей эффективной работы

Сравнивая области эффективной работы клапанной тарелки с круглым полноподъемным клапаном (пунктирная линия) с клапанной тарелкой с круглым клапаном с смещенным центром тяжести (сплошная линия), видно, что первая тарелка позволяет работать при нагрузке по жидкости большей на 20 % и при нагрузке по пару большей на 80 % в области умеренно-высоких нагрузок по жидкости. Исходя из этого, клапанная тарелка с круглым полноподъемным клапаном обладает более широкой областью эффективной работы.

**Литература:**

1. Лаптев А.Г. Основы расчета и модернизация тепломассообменных установокв нефтехимии : монография / М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2010. – 574 с.
2. Лесной Д.В. Начальные этапы исследования конструкции перекрестноточных насадочных элементов в среде AnsysCFX / Д.В. Лесной, С.К. Чуракова // Актуальные проблемы науки и техники – 2018 : сборник статей, докладов и выступлений XI Международной научно-практической конференции молодых ученых, Уфа, 2 апреля – 17 мая 2018 г. – Уфа : Издательство «УГНТУ», 2018. – Т. 2. – С. 133–137.
3. Чуракова С.К. Классификация контактных устройств с точки зрения организации контакта фаз // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 39–44.
4. Богатых К.Ф. Конструктивно-технологический подход к выбору контактных устройств для реализации ресурсо-энергосберегающих технологий / К.Ф. Богатых, С.К. Чуракова, В.П. Костюченко // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук : сборник материалов VII Международной научно технической конференции. – Уфа : Издательство «УГНТУ», 2005. – С. 65–68.
5. Кириллов А.В. Расчет контактных устройств тарельчатых колонных аппаратов : учебное пособие. – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2014. – 70 с.

**References:**

1. Laptev A.G. Fundamentals of calculation and modernization of the heat and mass transfer installations in petrochemistry: monograph / M.I. Farahov, N.G. Mineyev. – Kazan : Kazan State Energy University, 2010. – 574 p.
2. Lesnoy D.V. Initial stages of research on the design of crossflow nozzle elements in the AnsysCFX environment / D.V. Lesnoy, S.K. Churakova // Actual problems of science and technology – 2018 : collection of articles, reports and speeches of the XI International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Ufa, April 2 – May 17, 2018. – Ufa : USTU Publishing House, 2018. – VOL. 2. – P. 133–137.
3. Churakova S.K. Classification of contact devices in terms of phase contact // Bashkir Chemical Journal. – 2011. – T. 18. – № 2. – P. 39–44.
4. Rich K.F. Design and technological approach to the selection of contact devices for the implementation of resource-saving technologies / K.F. Rich, S.K. Churakova, V.P. Kostiuchenko // Actual problems of technical, natural and humanities: a collection of materials of the VII International Scientific and Technical Conference. – Ufa : Publishing house «UGNTU», 2005. – P. 65–68.
5. Kirillov A.V. Calculation of the contact devices of the disk column apparatuses: textbook. – Komsomolsk-on-Amur : FGBOU VPO «KnAGTU», 2014. – 70 p.



УДК 620.193.4

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

### SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF CORROSION INHIBITORS BASED ON TALL OIL AND OLEIC ACID

**Шарифуллин Андрей Виленович**

доктор технических наук, профессор,  
кафедра химической технологии  
переработки нефти и газа,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
sharifullin67@mail.ru

**Васюков Сергей Иванович**

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник,  
ЗАО НПЦ «Химтехно»  
vasukov@himtehno.ru

**Ямалтдинова Карина Алексеевна**

магистр кафедры химической технологии  
переработки нефти и газа,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет;  
инженер,  
ЗАО НПЦ «Химтехно»  
ja.karina@yandex

**Аннотация.** Исследование процессов коррозии и разработка методов защиты металлов относится к актуальным научно-техническим задачам. К эффективным органическим ингибиторам относятся вещества, содержащие в своем составе атомы азота, серы и кислорода. В данной работе проведен синтез ингибиторов коррозии на основе аминов, олеиновой кислоты и таллового масла с дальнейшим проведением испытаний на гравиметрической установке для выявления защитного эффекта.

**Ключевые слова:** Ингибитор коррозии, гравиметрическая установка, сероводородная коррозия, талловое масло, олеиновая кислота.

**Sharifullin Andrei Vilenovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Department of Chemical Technologies  
for Oil and Gas Refining,  
Kazan National  
research technology university  
sharifullin67@mail.ru

**Vasyukov Sergey Ivanovich**

Candidate of Technical Sciences,  
Senior Researcher,  
ZAO Research and Production  
Center Khimtekhno  
vasukov@himtehno.ru

**Yamaltdinova Karina Alekseevna**

Master of the department  
Chemical technologies  
of oil and gas production,  
Kazan National  
research technology university;  
Engineer,  
ZAO NPT «Khimtekhno»  
ja.karina@yandex.ru

**Annotation.** The study of corrosion processes and the development of methods for protecting metals are relevant to the current scientific and technical problems. Effective organic inhibitors include substances containing nitrogen, sulfur and oxygen atoms. In this work, the synthesis of corrosion inhibitors based on amines, oleic acid and tall oil was carried out with further testing on a gravimetric installation to detect the protective effect.

**Keywords:** corrosion inhibitor, gravimetric installation, hydrogen sulfide corrosion, tall oil, oleic acid.

## Введение

В современном мире коррозии металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научных и экономических проблем.

Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за ряда нерешенных проблем борьбы с коррозией. Это является наиболее актуальным в промышленно развитых странах с большим металлофондом (особенно в последние годы) в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллическая коррозия, питтинг и др. [1–3].

## Экспериментальная часть

В данном разделе приведен синтез веществ с использованием олеиновой кислоты, серной кислоты, ортофосфорной кислоты, гидроксида натрия и таллового масла.



Для синтеза амидов и солей сульфатированных амидов использовали моноэтаноламин (МЭА) и олеиновую кислоту. Серная кислота использована в виде 20 %-ного разбавленного раствора реактивного продукта (95 %), а ортофосфорная в виде 50 % процентного разбавленного продукта. При получении солей был использован гидроксид натрия (NaOH). Реакцию синтеза моноэтаноламида олеиновой кислоты и его сульфатирование проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружали 30 г (1 моль) олеиновой кислоты и 6,5 г (1 моль) МЭА.

Реакционную массу нагревали до 100 °С, добавляли 0,5 г NaOH, являющегося катализатором реакции. После этого продолжали реакционную смесь медленно нагревать до 120 °С и перемешивали при этой температуре в течение 3-х часов. На следующий день в реакционную смесь добавляли 1 моль 20 %-ной серной кислоты и перемешивали при 80 °С в течение 3 часа. Далее в смесь добавляли 6,9 г МЭА (1 моль) и нагревали ее 2 часа при температуре 80 °С. Такие же условия соблюдались при синтезе ДЭА и олеиновой кислоты, а также при синтезе МЭА и ДЭА с талловым маслом, соответственно.

Установка синтеза приведена на рисунке 1.

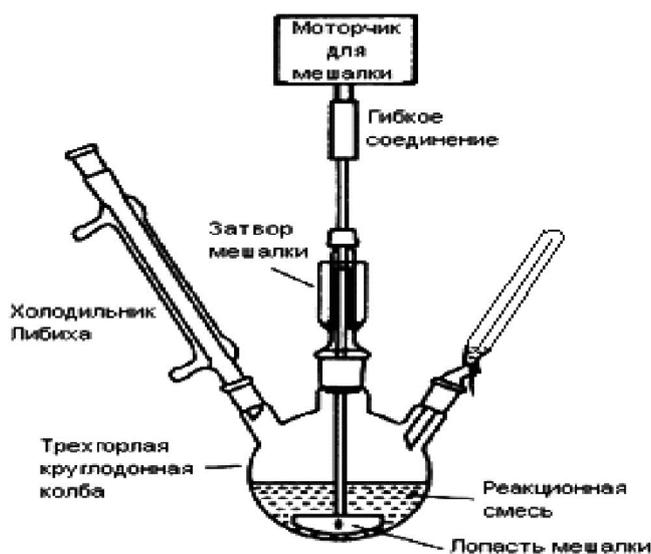


Рисунок 1 – Установка синтеза

Испытания образцов на защитный эффект проводились гравиметрическим методом по ОСТ-39-099-79 в сероводородсодержащей среде.

### Оценка эффективности ингибиторов

Гравиметрический метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытываемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии.

Испытания проводились при дозировке 25 г/м<sup>3</sup> каждого ингибитора. Реагенты дозировались из товарной формы.

Скорость коррозии в данном случае вычисляют по формуле:

$$V_k = (m_1 - m_2) / S \cdot \tau, \tag{1}$$

где  $m_1$  – масса образца до испытания, г;  $m_2$  – масса образца после испытания, г;  $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время испытания, ч.

Степень защиты вычисляют по формуле:

$$Z = (V_{ko} - V_{ki}) / V_{ko} \cdot 100, \tag{2}$$

где  $V_{ko}$  – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, г·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>;  $V_{ki}$  – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, г·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>.

Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

При добавлении ингибитора коррозии в агрессивную среду молекулы ингибитора с поверхностью металла образуют комплексоны. На наш взгляд защитное действие ингибитора достигается за счет образования связей металла или с полярной группой атома азота, и/или с кислородом кислотной группы. При этом высокомолекулярные молекулы образуют защитный слой на поверхности металла



Полученные соединения имеют полярные группы, способные взаимодействовать с поверхностью металлов, с последующим образованием адсорбционного слоя. Этому содействует наличие длинного углеводородного радикала, связанного с азотом и карбоксильной группой.

**Таблица 1** – Результаты эксперимента

Реагент	Защитный эффект, %
	25 г/м <sup>3</sup>
Моноэтаноламид олеиновой кислоты	80
Диэтаноламид олеиновой кислоты	85
Моноэтаноламид олеиновой кислоты (на ортофосфорной кислоте)	83
Диэтаноламид олеиновой кислоты (на ортофосфорной кислоте)	89
Моноэтаноламид таллового масла	83
Диэтаноламид таллового масла	88
Моноэтаноламид таллового масла (на ортофосфорной кислоте)	85
Диэтаноламид таллового масла (на ортофосфорной кислоте)	94
Т.М.+МЭА+серная кислота+ДЭА	89,5
Т.М.+МЭА+серная кислота+ДЭА	76,4
Т.М.+МЭА+ортофосфорная кислота+ДЭА	83,2
Т.М.+ДЭА+ортофосфорная кислота+МЭА	90,5
Реком 6017A2	93,2

Как видно из таблицы 1 все синтезированные нами соединения обладают свойствами ингибиторов коррозии. Защитный эффект увеличивается в ряду: моноэтаноламид – диэтаноламид. Более высокий защитный эффект у диэтаноламидов как олеиновой кислоты, так и таллового масла, можно объяснить тем, что диэтаноламиды за счет двух этильных групп экранируют большую площадь поверхности металла по сравнению с моноэтаноламидами, у которых только одна этильная группа.

Аминные производные таллового масла эффективнее аминных производных олеиновой кислоты за счет большего содержания в составе высокомолекулярных органических кислот.

Как видно из таблицы 1, синтезированные нами ингибиторы коррозии сопоставимы по эффективности защиты со стандартным образцом Реком 6017A2. Из синтезированных нами ингибиторов коррозии лучший результат показал состав реагента Т.М.+ДЭА+ортофосфорная кислота+МЭА. Защитный эффект которого при дозировке 25 г/м<sup>3</sup> составляет 90,5 %, соответственно.

#### Литература:

1. Сухотин А.М. Коррозия и защита химической аппаратуре. – 1957.
2. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – 1994.
3. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. – 1965.
4. Пахомов В.С. Коррозия металлов. – 2003.
5. Зубкова Н.В. Методическое пособие для экономического обоснования дипломных работ. – 2006.
6. Улиг Г.Г., Ревие Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – 1989.
7. Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов : учебное пособие. – 2003.
8. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Нефтепромысловое оборудование. – 2002.

#### References:

1. Sukhotin A.M. Corrosion and protection of chemical equipment. – 1957.
2. Klinov I.Ya. Corrosion of the chemical equipment and corrosion-resistant materials. – 1994.
3. Bregman J. Corrosion inhibitors. – 1965.
4. Pakhomov V.S. Corrosion of metals. – 2003.
5. Zubkova N.V. Methodological aid for economic substantiation of theses. – 2006.
6. Ulig G.G., Revie R.U. Corrosion and struggle against it. Introduction to Corrosion Science and Technology. – 1989.
7. Kofanova N.K. Corrosion and Metal Protection : Manual. – 2003.
8. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Oilfield equipment. – 2002.



УДК 66.074.5

## АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ АДСОРБЕНТА

### ADSORPTION SEPARATION OF GAS MIXTURES CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> IN A FIXED BED OF THE ADSORBENT

**Юсубов Фахраддин Вали оглы**

доктора технических наук, профессор,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
yusfax@mail.ru

**Yusubov Fakhraddin Vali oglu**  
Doctor of Engineering, Professor,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry  
yusfax@mail.ru

**Аннотация.** Рассмотрено изменение перепада давления в неподвижном слое цеолита 5А, в зависимости от расхода поступающего газа. Сущность способа заключается в том, что при поддержании перепада давления в неподвижном слое природного цеолита создается условие возможности полностью исчерпать адсорбционную емкость адсорбента при адсорбции газовых смесей CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

**Annotation.** The change in pressure drop in the fixed layer of zeolite 5A, depending on the flow rate of the incoming gas, was considered. The essence of the method lies in the fact that while maintaining the pressure drop in the fixed layer of natural zeolite, a condition is created that it is possible to completely exhaust the adsorption capacity of the adsorbent during adsorption of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixtures.

**Ключевые слова:** газовая смесь, адсорбция, неподвижный слой, перепад давления.

**Keywords:** gas mixture, adsorption, fixed bed, pressure drop.

Данная работа посвящена исследованию и прогнозированию для выявления эффективных режимов работы адсорберов с переменными давлениями. Особое внимание уделено исследованиям в определенном пределе перепаду давления в неподвижного слоя природного цеолита, зависимости расхода поступающего газа обеспечивающего полное использование адсорбционной емкости цеолита. Проблема адсорбционное разделение газовых смесей, несмотря на многочисленные исследования, изучена недостаточно и по-прежнему актуальна. Известен способ адсорбционной очистки природного газа от CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> путем контактирования его с цеолитами NaX, NaA и CaA с последующей регенерацией цеолита продувкой инертным газом при температуре 315 °С [1]. Недостатком известного способа является снижение активности цеолитов в процессе сорбции, особенно при очистке газовых смесей из CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>, что вызвано неправильным выбором высоты слоя адсорбента, в связи с чем не используется полностью динамическая емкость цеолита. Наиболее близким по технологической сущности и достигнутому нами результату является способ адсорбционной очистки газовых смесей от сопровождающих компонентов, например CO<sub>2</sub>, в котором поэтапно пропускают газ через слой адсорбента до насыщения последнего, содержащимися в газе нежелательными компонентами, [1, 2]. Недостатком известного способа является то, что не учитываются другие нежелательные загрязняющие примеси, такие как CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> при очистке газовых смесей, также снижение активности цеолитов в процессе сорбции. Поставленная задача решена предлагаемым нами способом адсорбционной очистки газовых смесей CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, с использованием в качестве адсорбента цеолита 5А при создании определенного перепада давления в адсорбционном слое. Адсорбция проведена с использованием цеолита 5А для приготовленных модельных газовых смесей CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, исходный состав которых в объемном %-е соответствует CH<sub>4</sub> – 85 %, CO<sub>2</sub> – 15 %, при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 0–55 кПа.

Сущность предлагаемого метода заключается в том, что при поддержании перепада давления в адсорбционном слое цеолита 5А, создается условие в разной степени адсорбции для присутствующих компонентов в модельных газовых смесях с использованием полностью адсорбционной емкости данного цеолита. Газовые смеси в разных соотношениях компонентов CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> пропускали и через неподвижный слой при давлении 2–5 МПа, температуре 20–40 °С в верхнюю часть адсорбера. На неподвижном слое обработанного цеолита 5А происходит одновременная адсорбция CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

Дифференциальное уравнение баланса адсорбируемого вещества можно записать в виде [3]:

$$\frac{\partial(a+C)}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}, \quad (1)$$



где  $X$ , м – высота слоя адсорбента;  $t$ , с – время;  $a$ , % мас. – концентрация адсорбируемого вещества в твердой фазе;  $C$ , % мас. – концентрация компонента в подвижной фазе;  $D$ , м<sup>2</sup>/с – эффективный коэффициент продольной диффузии, также и конвективное перемешивание вдоль адсорбера;  $v$ , м/с – линейная скорость потока.

Граничные и начальные условия для уравнения (1):

$$\text{при } x = 0; \text{ то } C = C_0; a = a_0, \quad (2)$$

$$\text{при } t = 0; \text{ то } C = 0; a = 0; \frac{\partial C}{\partial X} = 0, \quad (3)$$

где  $a_0$ , % мас. – начальная концентрация адсорбата;  $C_0$ , % мас. – начальная концентрация адсорбтива.

Уравнение, учитывающее кинетику процесса можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - a), \quad (4)$$

где  $\beta$ , с<sup>-1</sup> – константа кинетики процесса;  $a$ , % мас. – концентрация адсорбата. Переменные  $a$  и  $C$  являются функциями расстояния:

$$\xi = x - vt. \quad (5)$$

Связь между неравновесными концентрациями адсорбата в неподвижном слое (соотношение Зельдовича):

$$a = \frac{a_0}{C_0} C. \quad (6)$$

В результате решения системы (1–4) получим:

$$C = C_0 \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right)^{\frac{b}{b+C_0}} \cdot e^{-\frac{\beta}{4} \frac{C_0}{b+C_0} \xi}; \quad (7)$$

$$C = f(\Delta p). \quad (8)$$

На основе математической модели (1–7) [3], определена также высота работающего слоя по формуле:

$$\delta = \frac{v}{\beta} \frac{2b + C_0}{C_0} \ln \frac{C_p - C_i}{C_i}, \quad (9)$$

где  $C_0$ , % мас. начальная и текущая концентрация адсорбтива; ( $C_i$ , % мас.) концентрация вещества у поверхности адсорбента (регистрируемая как проскок);  $C_p$ , % мас. – равновесная концентрация.

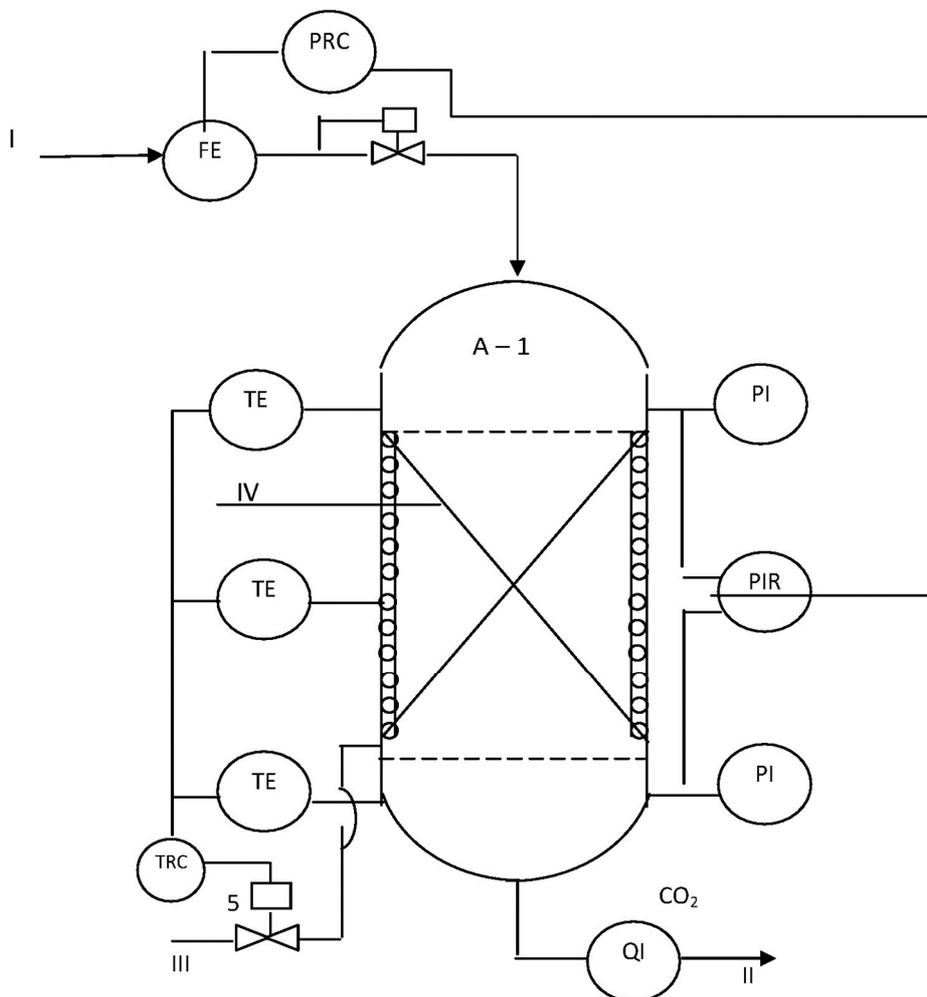
Важным параметром для процесса адсорбции газовой смеси является перепад давления между верхней и нижней части неподвижного слоя адсорбента (рис. 1). Поэтому регулирующее воздействие при стабилизации перепада давления осуществляется расходомером FE с изменением расхода поступающего газовой смеси. При использовании такой схемы автоматизации обычно регулируются концентрации нежелательных адсорбируемых компонентов на выходе адсорбера. Нами использована двухконтурная система, основным параметром которой является конечная концентрация адсорбируемого компонента, а вспомогательным – перепад давления между верхней и нижней частями неподвижного слоя адсорбента промышленного адсорбера.

При практических расчетах оптимизации и проектирования адсорбционных процессов важную роль играет определение концентрации адсорбата вдоль неподвижного слоя адсорбента в адсорбере. С помощью вышеприведенной модели состоящей из уравнений (1–7), рассчитаны концентрации адсорбата вдоль неподвижного слоя адсорбента. Существенное влияние на процесс адсорбции оказывает также скорость газовых смесей через слой адсорбента, определяемая перепадом давления слоя для интенсивного массообмена. При выборе адсорбента особое внимание должно быть сосредоточено на трех аспектах транспорта потока в неподвижном слое адсорбента. Это диффузия внутри самих частиц, массоперенос фазы и перепад давлений в неподвижном слое. Перепад давления слоя определяется по формуле [3]:



$$\Delta p = \frac{G \cdot L}{d_3} \left( \frac{770 \cdot \mu}{\rho \cdot d_3} + \frac{10,6 \cdot G}{\rho} \right) \cdot \frac{2}{g}, \tag{10}$$

где  $\Delta P$ , Па – перепад давления в слое адсорбента;  $d_3$ , м – эквивалентный диаметр частиц;  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность газа;  $L$ , м – длина слоя;  $G$ , кг/с·м<sup>2</sup> – массовая скорость газа;  $\mu$ , Па·с – вязкость газа. Нами определены оптимальные значения перепада давления в слое адсорбента. Оптимальное значение перепада давления  $\Delta p$  – гарантирующего полное поглощение CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> равно 15 кПа [4].



**Рисунок 1** – Схемы каскадного регулирования адсорбера:

A – 1 адсорбер; I – сырьё; II – инертный газ; III – товарный газ; IV – неподвижный слой адсорбента; FE, TE, PI – измерители расхода, температуры и давлений; TRC, PRC регуляторы температуры и давлений; QI – хроматограф, 1 и 2 – регулирующие клапаны

При движении газовой смеси через адсорбер, заполненный адсорбентом, образуются фронты концентрации каждого компонента смеси. Адсорбция компонентов осуществляется за счет различия во времени удерживания молекул смеси в неподвижной фазе. Основной параметр – адсорбционная емкость. Адсорбционная емкость определяется количеством адсорбируемого вещества, поглощаемого адсорбентом в расчете на единицу массы. Важным параметром для процесса адсорбции газовой смеси является перепад давления между верхней и нижней части неподвижного слоя адсорбента. При различных значениях перепада давления в слое адсорбента определяли концентрации компонентов газовых смесей. Значения перепада давлений  $\Delta P$  в зависимости от концентрации адсорбтива С приведены в таблице 1.

Для изучения влияния давления на процесс адсорбции CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> из газовых смесей на синтетических цеолитах нами проведены ряд экспериментальных исследований. В результате этих исследований нами получены изотермы адсорбции компонентов газовых смесей.

Газовая смесь CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> адсорбируются по следующей последовательности: CO<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>. Тип изотермы соответствует Лэнгмюровским.



**Таблица 1** – Значения перепада давлений неподвижного слоя  $\Delta P$  в зависимости от концентрации компонентов С на выходе адсорбера

Значение перепада давления в адсорбционном слое, кПа	Содержание компонентов газовых смесей после очистки, объем %	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
5	0,034	0,061
10	0,023	0,052
15	0,011	0,026
20	0,01	0,049
25	0,008	0,051
30	0,011	0,053
35	0,015	0,058
40	0,02	0,062
45	0,023	0,065
50	0,026	0,069
55	0,029	0,071

Таким образом, предлагаемый способ адсорбционной очистки газовых смесей позволяет вести адсорбцию в отношении трехкомпонентной газовой смеси CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, исходный состав которой в объемном %-е соответствует CH<sub>4</sub> – 85 %, CO<sub>2</sub> – 15 %, с использованием в качестве адсорбента цеолита 5А при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 0–55 кПа. В результате, на выходе адсорбера соответственно получены концентрации CH<sub>4</sub> – 0,027 %, CO<sub>2</sub> – 0,011 %. Эти данные соответствуют допустимым экологическим нормативам [5]. Ранее степень недоиспользования адсорбционной емкости составил на цеолитах – 26 %. Экспериментальные данные показывают, что при скорости газа 0,12 м/с и при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 15 кПа, степень недоиспользования адсорбционной емкости приближается к 8 %.

#### Литература:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – С. 387.
2. Кулиева Т.З., Чырагов М.И., Ахундов Ч.Г. // Известия Бакинского университета. – 2014. – № 2. – С. 147.
3. Юсубов Ф.В. [и др.]. // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 2. – С. 16.
4. Потемкин В.Г. Система инженерных в научных расчетах Matlab5-x. – Диалог-МИФИ, 1998. – Т. 2. – С. 314.
5. Справочник химика 21. – URL : chem 21.info/info/29973

#### References:

1. Kiytsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. – M. : Chemistry, 1984. – P. 387.
2. Kulieva T.Z., Chiragov M.I., Akhundov Ch.G. // Izvestia of Baku University. – 2014. – № 2. – P. 147.
3. Yusubov F.V. [et al.]. // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2012. – № 2. – P. 16.
4. Potyomkin, V.G. Engineering system in scientific calculations Matlab5-x. – Dialogue-MEPhI, 1998. – Vol. 2 – P. 314.
5. Directory of the chemist 21. – URL : chem 21.info/info/29973



УДК 622.279

## ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ OPTIMIZATION OF HYDRATE INHIBITOR CONSUMPTION

**Юсупов Айрат Маратович**

магистр,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет  
airat7010@gmail.com

Научный руководитель

**Байбекова Л.Р.**

доцент каф. ХТПНГ,  
Казанский национальный  
исследовательский технологический университет

**Yusupov Ayrat Maratovich**

Magister,  
Kazan National  
research technology university  
airat7010@gmail.com

Scientific adviser

**Baibekova L.R.**

Associate Professor,  
Kazan National  
research technology university

**Аннотация.** Для предотвращения образования газовых гидратов при разработке газовых и газоконденсатных месторождений используют ингибитор- метанол. Метанол является распространенным способом борьбы с гидратообразованием. В этой статье рассматривается метод снижения расхода метанола, т.к. она является высокотоксичным веществом и может привести к геоэкологическим рискам.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, гидратообразование, метанол, ингибитор.

**Annotation.** To prevent the formation of gas hydrates in the development of gas and gas condensate fields, an inhibitor-methanol is used. Methanol is a common way to combat hydrate formation.

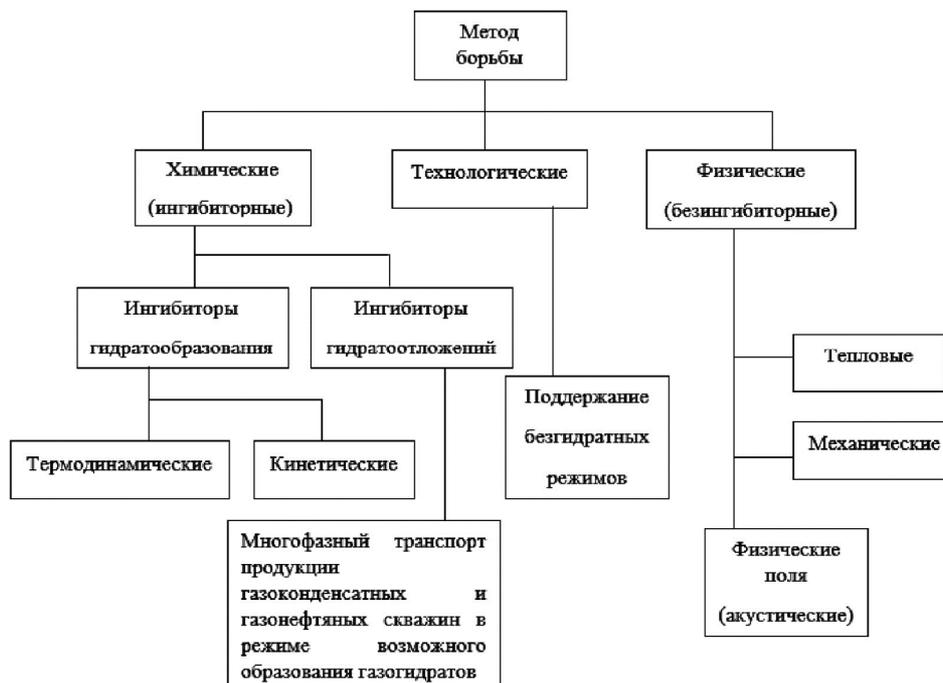
This article discusses a method for reducing methanol consumption, because It is highly toxic and may cause geo-environmental risks.

**Keywords:** gas hydrate, formation of hydrates, methanol, inhibitor.

**П** роцесс добычи газа затрудняется образованием газовых гидратов в технологических системах сбора и промышленной подготовки природного газа.

Особую остроту проблема льдо- и гидратообразования приобретает на месторождениях Крайнего Севера Западной Сибири, где разработка ведется в непростых условиях распространения многолетних и мерзлых пород, при низких пластовых температурах в суровых климатических условиях [1].

Для борьбы с гидратами разработан ряд способов, изображенных на рисунке 1, в том числе и методы, использующие химические реагенты – ингибиторы гидратообразования [2].



**Рисунок 1** – Методы борьбы с гидратообразованием в газопромысловых и газотранспортных системах



С целью избежания образования гидратных пробок в потоках углеводородной жидкости или природного газа применяют разные меры. Такие меры включают поддержание внешней температуры, препятствующей образованию гидратных пробок, и/или давления и введение антифриза, такие как метанол, этанол или этиленгликоль. С инженерно-технической точки зрения для поддержания внешней температуры и/или давления необходима модификация оборудования, например применение изолированного или оснащенного рубашкой трубопровода. Такие улучшения оборудования очень дороги в осуществлении [4].

Основным способом предотвращения гидратообразования на установках подготовки природного газа к транспортировке, также как и в случае борьбы с гидратообразованием в системах промышленного сбора углеводородного сырья, является ввод ингибитора гидратообразования (метанол).

Возможна частичная закупорка гидратами трубопровода или возникновение сплошной пробки, в результате чего происходит полное перекрытие его сечения (образование гидратной или парафиногидратной пробки), поэтому необходим постоянный контроль за технологическим оборудованием. Образование гидратов в первую очередь характеризуется ростом перепада давления. В первом случае удаление гидратных отложений технологически не представляет каких-либо затруднений, так как обеспечивается возможность прокачать ингибитор или теплоноситель. Более того, ликвидация гидратов может быть обеспечена без остановки производства. Образование гидратов в первую очередь характеризуется ростом перепада давления в трубопроводе.

В то же время образование сплошной пробки является серьезной аварийной ситуацией, в большинстве случаев связанной с определенными нарушениями технологического регламента ведения процесса или просчетами при проектировании. Традиционным методом ликвидации гидратоотложений является закачка теплоносителя или ингибитора гидратообразования, для нарушения целостности сплошной пробки [3].

Метанол – проверенный и надежный антигидратный реагент – производится в больших количествах. Метанол высоко токсичное вещество и поэтому при его использовании необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Преимуществом использования метанола в качестве ингибитора гидратообразования является то, что такая технология обеспечивает не только предупреждение гидратообразования, но и при определенных условиях является эффективным средством для ликвидации уже сформировавшихся гидратных отложений в промышленных системах [5].

В настоящее время метанол безвозвратно теряется в виде водного раствора. Уменьшить потери ингибитора, возможно путем регенерации его из водных растворов. Тем не менее определено, что примерно 50 % метанола, вводимого в газ, выпадает в сепараторах и отделяется от конденсата в качестве 20 %-ного водного раствора, а при температуре сепарации минус 15 °С в сепараторах должно выпадать почти 80 % введенного метанола. Уменьшить потери ингибитора, возможно путем регенерации его из водных растворов.

Поэтому необходимо оптимизировать количество подаваемого ингибитора, чтобы исключить перерасход метанола.

Ниже представлено изобретение, которое позволяет реализовать поставленные задачи по оптимизации расхода ингибитора.

### **Форсунка для распыления метанола**

Технический результат достигается тем, что в форсунке для распыления жидкости, который включает в себя корпус со специальным кольцом, наконечник, прижимную втулку и сопло, собственно наконечник и сопло образуют двухступенчатую систему распыливания, где происходит измельчение и распыление потока ингибитора гидратообразования и возникновение паровой фазы, сопло выполнено с калиброванным отверстием, которое в конце, по ходу подачи ингибитора гидратообразования, расширяется до входного отверстия камеры распыливания наконечника. Наконечник в конце камеры распыления имеет угловой срез, который позволяет: существенно сузить область полидисперсности распыла за счет дополнительного дробления капельно-воздушной массы до монодисперсного состояния и увеличения угла конусности распыла жидкости; уменьшить длину распыла; уменьшить плотность орошения; создать область разрежения внутри конуса распыла; увеличить пропускную способность форсунки для одного типоразмера сопла [6].

Результатом введения этого изобретения на установку является оптимизация расхода ингибитора гидратообразования за счет лучшего обогащения потока газа перед теплообменными аппаратами парами метанола.

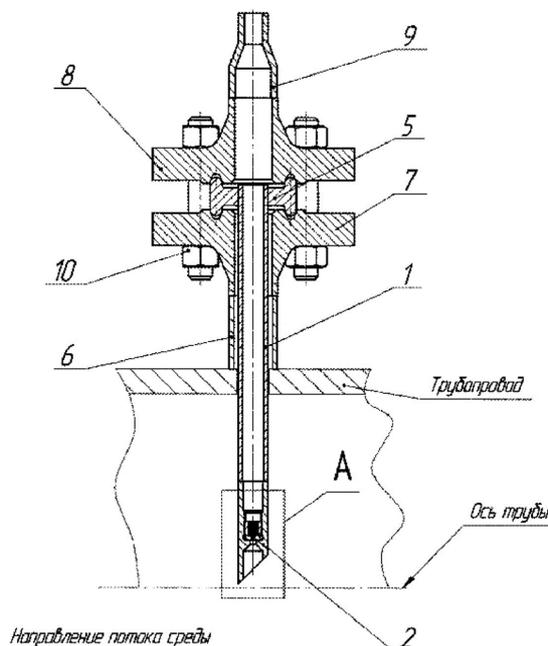
### **Выводы**

Массовое применение метанола в качестве антигидратного реагента на газодобывающих заводах России, связано со следующими показателями:

- относительно низкой стоимостью (например по сравнению с гликолями), а также широко развитой промышленной базой. Производство метанола может быть развернуто непосредственно в местах потребления – газовых промыслах;



- высокой технологичностью процесса ввода и распределения метанола в требуемых участках технологической цепи в следствии чего отпадает необходимость в блоке приготовления реагента;
- наивысшей антигидратной активностью, которая сохраняется даже при низких температурах;
- очень низкой температурой замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малой их вязкостью даже при температурах ниже  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Рисунок 2** – Конструкция форсунки:

- 1 – корпус; 2 – наконечник; 3 – прижимная втулка; 4 – сопло; 5 – кольцо;  
6 – патрубок; 7 – фланец; 8 – фланец; 9 – патрубок; 10 – резьбовое соединение

**Литература:**

1. Ефимов В.В. Предупреждение образования газовых гидратов на элементах внутренних устройств входных сепараторов при промышленной подготовке газа сеноманской залежи Ямбургского НГКМ / Ефимов В.В., Халиуллин Д.В.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М. : Недра, 1992. – 235 с.
3. Грунвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. // Нефтегазовое дело. – М. : ВНИИГАЗ, 2007.
4. Патент РФ № 98100225/04, 06.06.1996. Способ ингибирования образования гидратов / Карла С. Колле, Рассел Х. Оелфке, Кристин А. Костелло, Лэрри Д. Тэлли, Энок Берлуче.
5. Шиповалов А.Н. Разработка энергоресурсосберегающих технологий при эксплуатации ПХГ газотранспортной системы / Шиповалов А.Н. [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2. – Ч. 2.
6. Патент РФ №2014140617/05, 07.10.2014. Форсунка для распыливания жидкостей / Фролов А.А., Митин Ю.В.

**References:**

1. Yefimov V.V. Prevention of the gas hydrate formation on the inlet separator internal devices elements during the field gas treatment of the Cenomanian deposit of the Yamburg OGCF / Efimov V.V., Khaliullin D.V.
2. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas hydrates in natural conditions. – M. : Nedra, 1992. – 235 p.
3. Grunwald A.V. Use of methanol in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation and forecast of its consumption in the period up to 2030 // Oil and gas business. – M. : INNIEGAS, 2007.
4. Patent of the Russian Federation № 98100225/04, 06.06.1996. Method of inhibition of hydrate formation / Karl S. Kolle, Russell H. Oelfke, Christine A. Costello, Larry D. Talley, Enoch Berluche.
5. Shipovalov A.N. Development of the energy-saving technologies at the UGS operation of the gas transportation system / Shipovalov A.N. [et al.] // Modern problems of science and education. – 2015. – № 2. – P. 2.
6. Patent of the Russian Federation №2014140617/05, 07.10.2014. Fluid spray nozzle / Frolov A.A., Mitin Yu.V.

**НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ**

# **БУЛАТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ**

**Материалы III Международной  
научно-практической конференции  
(31 марта 2019 г.)**

---

**ТОМ 4:**

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

---

**Сборник статей**

Статьи публикуются в авторской редакции

**Технический редактор – А.С. Семенов  
Оригинал-макет – М.Б. Жаренко  
Дизайн обложки – М.Н. Гусева**

Сдано в набор 01.04.2019  
Подписано в печать 05.04.2019.  
Формат 60 x 84<sup>1/8</sup>. Бумага офсетная. Печать riso.  
Печ. л. 10,3  
Изд. № 1024. Тираж 500 экз. Заказ № 2034

ООО «Издательский Дом – Юг»  
Россия, 350072, г. Краснодар,  
ул. Зиповская, 9, литер «Г», оф. 41/3

Тел.: +7(918) 41-50-571  
e-mail: id.yug2016@gmail.com  
Сайт: www.id-yug.com