

## Раздел 5

Химические технологии.  
Безопасность  
жизнедеятельности

УДК 547.82+547.458.68+541.57

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АЛКИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА

<sup>1</sup>А.И. АЛМАЗОВ, <sup>2</sup>К.Д. ПРАЛИЕВ, <sup>2</sup>Г.К. ИСКАКОВА, <sup>1</sup>О.Т. СЕЙЛХАНОВ,  
<sup>1</sup>Л.А. СОКОЛОВА, <sup>1</sup>Н.Н. ПОПЛАВСКИЙ, <sup>1</sup>Т.М. СЕЙЛХАНОВ  
(<sup>1</sup>г. Кокшетау, Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова,  
<sup>2</sup>г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»)

Вопросу поиска субстратов для создания новых, более эффективных лекарственных препаратов на сегодняшний день уделяется достаточно большое внимание, в связи с чем, интенсивно ведутся работы по изысканию физиологически активных соединений на основе производных насыщенных азотистых гетероциклов, в частности пиперидина, составляющих основу ряда важных природных веществ. Успехи химии насыщенных шестичленных моно- и бициклических азо-

тистых гетероциклов очевидны: на сегодняшний день пиперидиновые структуры составляют основу многих лекарственных средств, интенсивно используемых в практической медицине (кокаин, атропин, скополамин, казкаин, рихлокаин и другие) [1]. Ввиду того, что замещенные пиперидины представляют собой основу лекарств с различным типом биологического действия, их относят к числу так называемых «привилегированных структур» [2, 3].

## Результаты и их обсуждение

В настоящей работе в качестве алкинильных пиперидиновых производных, обладающих фармакологической активностью, представлены 1-(2-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидин (I) и 1-(2-этоксипропил)-4-(гептин-1-ил)-4-гидроксипиперидин (II) (рис. 1). Для исследования и идентификации объектов был выбран современный и

высокоинформативный физико-химический метод – ЯМР спектроскопия на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C [4]. Экспериментально установлено, что исследование неизвестных веществ посредством спектроскопии ЯМР на ядрах водорода <sup>1</sup>H, позволяет получить более полную и точную информацию об их структурных особенностях [5]. В рамках данной работы был проведен анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H обоих объектов.

Структурные формулы 1-(2-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина (I) и 1-(2-этоксипропил)-4-(гептин-1-ил)-4-гидроксипиперидина (II)

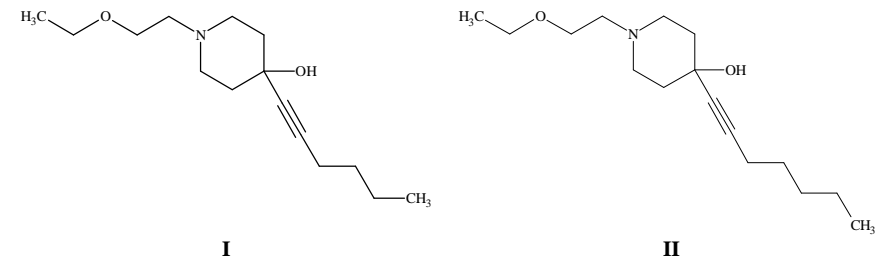


Рисунок 1.

На рисунке 2 представлен ПМР спектр соединения I. Протоны метильных групп Н-18 4-гексинильного и Н-11 N-этоксипропильного заместителей резонируют в самой сильнополюсной части спектра в виде триплетов с химическими сдвигами 0,67 и 0,95 м.д., подобное расщепление вышеуказанные протоны могут испытывать под влиянием протонов при С-17 и С-10.

В спектре 1-(2-этоксипропил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина протон Н-15 резонирует в области 1,96 м.д. Кроме того, имеет место наложение мультиплетных сигналов протонов при С-16 и С-17 алкильной группы при тройной связи.

Сигналы протонов метиленовых групп в С-7 и С-8 N-этоксипропильного заместителя проявляются в виде триплетов при 2,38 и 3,34 м.д. соответственно, а протон при С-10 имеет форму квартета и наблюдается при 3,25 м.д., что указывает на близкое соседство с атомом кислорода и метильной группой.

Сигнал протона гидроксильной группы наблюдается в области 2,61 м.д.

Уширенный мультиплетный сигнал в области 1,62 м.д., образованный в результате наложения сигналов 4 протонов, принадлежит аксиальным и экваториальным протонам Н-3 и Н-5. Аксиально расположенные

протоны Н-2 и Н-6 дают в спектре уширенные сигналы с химическим сдвигом 2,20 м.д., а в области 2,49 м.д. проявляются сигналы соответствующих экваториальных протонов.

Обратимся к протонному спектру соединения II (рис. 3). В области сильного поля проявляются метильные группы, которые можно увидеть в виде интенсивных триплетных сигналов с центрами при 0,86 и 1,16 м.д. Менее интенсивные мультиплетные сигналы в диапазоне 1,27-1,49 м.д. соответствуют протонам метиленовых групп С-16, С-17 и С-18 гептинильного заместителя. Водороды СН<sub>2</sub>-группы (Н-15) представляют собой триплет с центром в 2,16 м.д.

Довольно интенсивный триплетный сигнал, химический сдвиг которого расположен в диапазоне 2,55-2,57 м.д., соответствует протонам метиленовой группы при атоме С-7 этоксипропильного заместителя. В более слабом поле (δ=3,43-3,53 м.д.) сконцентрированы сигналы СН<sub>2</sub>-групп упомянутого заместителя. Такое смещение сигналов обусловлено индуктивно-мезомерным влиянием на соседей атома кислорода, посредством которого соединены метиленовые группы вышеуказанного заместителя.

Низкой интенсивностью проявились уши-

ренные четырехпротонные сигналы симметричных CH<sub>2</sub>-групп пиперидинового цикла. Так, аксиальные протоны Н-3 и Н-5 резонируют при 1,78 м.д., в то время как экваториальные наблюдаются в области 1,84 м.д.

Сигналы при 2,28 и 2,39 м.д. соответствуют аксиальным и экваториальным Н-2 и Н-6.

Протону гидроксильной группы пиперидинового цикла соответствует сигнал, химический сдвиг которого составляет 2,69 м.д.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 1-(2-этоксиэтил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина

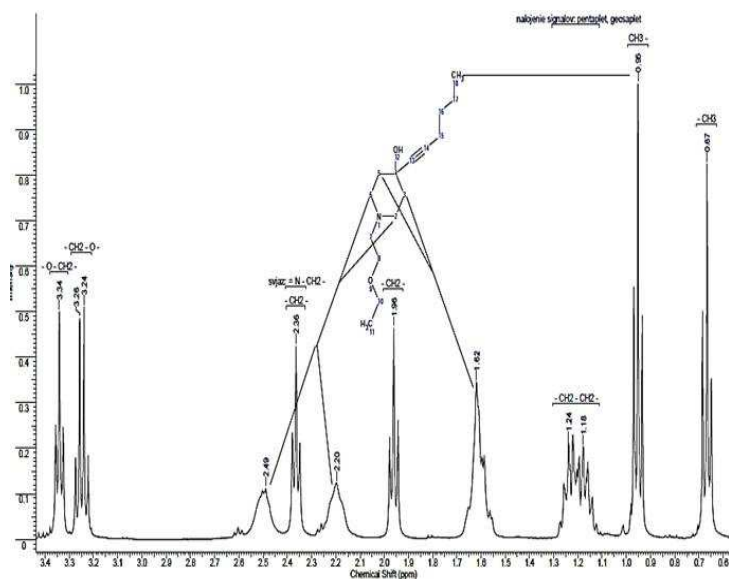


Рисунок 2.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 1-(2-этоксиэтил)-4-(гептин-1-ил)-4-гидроксипиперидина

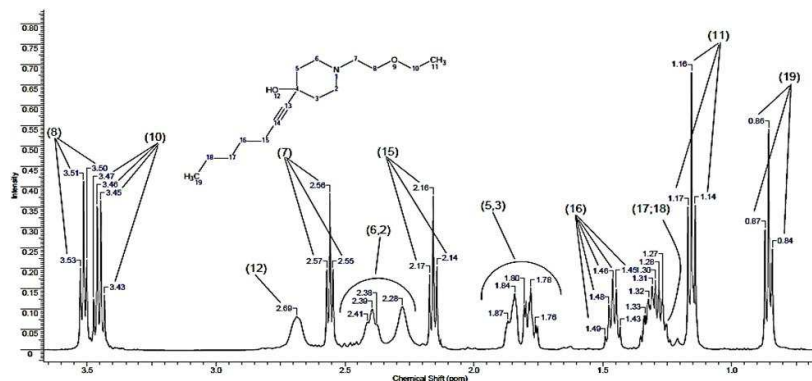


Рисунок 3.

В таблице 1 отражены результаты интерпретации протонных и углеродных спектров объектов I и II [6].

Проанализировав полученные данные ЯМР-спектроскопического исследования, было установлено, что заявленные структуры объектов полностью соответствуют действительности.

Для каждого атома <sup>1</sup>H соединений I и II были определены значения химических сдвигов δ, мультиплетность и интенсивность сигналов. Кроме того, произведена интерпретация углеродных спектров объектов исследования, по результатам которой полностью подтверждены данные спектров ПМР.

Таблица 1.

Значения химических сдвигов <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений I и II

| № атома | Группа атомов | Химический сдвиг <sup>1</sup> H |              |                         | Химический сдвиг <sup>13</sup> C |              |       |
|---------|---------------|---------------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------------|--------------|-------|
|         |               | δ (I), м.д.                     | δ (II), м.д. | Мультиплетность сигнала | δ (I), м.д.                      | δ (II), м.д. |       |
| 2       | акс<br>эква   | CH <sub>2</sub>                 | 2,20         | 2,28                    | уш.д                             | 50,77        | 31    |
|         |               |                                 | 2,49         | 2,39                    | уш.д                             |              |       |
| 3       | акс<br>эква   | CH <sub>2</sub>                 | 1,62         | 1,78                    | уш.м                             | 39,15        | 28,38 |
|         |               |                                 | 1,62         | 1,84                    | уш.м                             |              |       |
| 4       |               | C                               | –            | –                       | 65,7                             | 66,63        |       |
| 5       | акс<br>эква   | CH <sub>2</sub>                 | 1,62         | 1,78                    | уш.м                             | 39,15        | 28,38 |
|         |               |                                 | 1,62         | 1,84                    | уш.м                             |              |       |
| 6       | акс<br>эква   | CH <sub>2</sub>                 | 2,20         | 2,28                    | уш.д                             | 50,77        | 31    |
|         |               |                                 | 2,49         | 2,39                    | уш.д                             |              |       |
| 7       |               | CH <sub>2</sub>                 | 2,38         | 2,56                    | т                                | 57,31        | 57,56 |
| 8       |               | CH <sub>2</sub>                 | 3,34         | 3,51                    | т                                | 66,24        | 66,40 |
| 10      |               | CH <sub>2</sub>                 | 3,25         | 3,46                    | кв                               | 68,13        | 68,28 |
| 11      |               | CH <sub>3</sub>                 | 0,95         | 1,16                    | т                                | 15,05        | 15,10 |
| 12      |               | ОН                              | 2,61         | 2,69                    | с                                | –            | –     |
| 13      |               | C                               | –            | –                       | –                                | 84,74        | 85,51 |
| 14      |               | C                               | –            | –                       | –                                | 83,56        | 83,22 |
| 15      |               | CH <sub>2</sub>                 | 1,96         | 2,16                    | т                                | 21,81        | 18,55 |
| 16      |               | CH <sub>2</sub>                 | 1,24         | 1,46                    | м                                | 30,71        | 39,38 |
| 17      |               | CH <sub>2</sub>                 | 1,18         | 1,32                    | м                                | 18,20        | 50,86 |
| 18      |               | CH <sub>2</sub>                 | –            | 1,28                    | м                                | –            | 22,11 |
|         |               |                                 | 0,67         | –                       | т                                | 13,51        | –     |
| 19      |               | CH <sub>3</sub>                 | –            | 0,86                    | т                                | –            | 13,94 |

### Экспериментальная часть

Протонные и углеродные спектры ЯМР образцов снимали на ЯМР-спектрометре марки JNM-ECA 400 производства компании «Jeol» (Япония) с рабочей частотой 400 и 100 МГц на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соответственно.

1-(2-Этоксиэтил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидин. К смеси 13,09 г (0,2338 М) порошкообразного технического КОН, 19,17 г (0,2338 М) гексина-1 в диоксане прибавляют диоксановый раствор 20,0 г (0,1169 М) 1-(2-этоксиэтил)пиперидин-4-она. После окончания реакции (анализ ТСХ) в реакционную смесь при перемешивании добавляют 10 мл

воды. Отделяют органический слой, водный слой экстрагируют бензолом. Объединенные органические слои промывают 10%-ным раствором соляной кислоты. Водно-кислый слой экстрагируют бензолом для полного удаления нейтральных продуктов, затем подщелачивают его насыщенным раствором едкого натрия и экстрагируют бензолом. Экстракты сушат над безводным сульфатом магния, растворитель упаривают в вакууме водоструйного насоса. Получают 21,2 г (71,7% от теорет.) 1-(2-этоксиэтил)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина в виде масла светло-желтого цвета  $n_D^{20}$  1,4859.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. М.: Медпресс-информ, 2007. – 624с.
2. Borchard R.T., Kern E.H., Hageman M.J., Thakker D.R., Steven J.L. Optimizing the «drug-like» properties of leads in drug discovery. – Springer, 2006. – 512 p.
3. Yu V.K., Praliev K.D., Fomicheva E.E., Ahmetova G.S. The correlations «Structure-analgesic/anesthetic activity» in piperidine derivatives family // Тезисы докл. междунар. конф. «Узбекистан-Корея: Научное и культурное сотрудничество».- Ташкент, 2000. - С. 320-325.
4. Claridge Timothy D.W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry // Tetrahedron Organic Chemistry Series.– 2009. –Vol. 27. – 383 p.
5. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I // Казань: Казанский федеральный университет. – 2012. - 96 с.
6. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений// Горно-Алтайск: РИО ГАГУ – 2009. –95 с.

УДК 547.8 +547.834.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКУЮ КАРТИНУ ПРОИЗВОДНОГО ПИПЕРИДИНА

<sup>1</sup>К.Д. ПРАЛИЕВ, <sup>2</sup>Л.А. СОКОЛОВА, <sup>2</sup>Т.М. СЕЙЛХАНОВ, <sup>2</sup>Н.Н. ПОПЛАВСКИЙ,  
<sup>2</sup>О.Т. СЕЙЛХАНОВ

(<sup>1</sup>Г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,

<sup>2</sup>Г. Кокшетау, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова)

Открытый в 1945 г. Э. Парселлом и Ф. Блохом эффект ядерного магнитного резонанса [1] занял в современной науке прочную позицию высокоинформативного физико-химического метода анализа, позволяющего по положению резонансных линий в спектрах судить о взаимном расположении отдельных атомов или групп атомов в молекулах. Однако, в некоторых случаях работа по идентификации вещества во многом затруднена наложением сигналов различных атомов. Одним из приемов решения данной проблемы является изменение условий (температуры, растворителя) измерения спектров, позволяющее выявить мультиплеты, которые при стандартных условиях эксперимента совпадают [2].

В рамках данной работы с целью изучения строения 1-(2-этоксипиперидина, синтезированного в лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова» под руководством академика Пралиева К.Д., были сняты <sup>1</sup>Н спектры ЯМР в растворе

растворе диметилсульфоксида (ДМСО-d<sub>6</sub>) и хлороформа (CDCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>Н спектры ЯМР образца снимали на ЯМР-спектрометре марки JNM-ECA 400 производства компании «Jeol» (Япония) с рабочей частотой 400 МГц.

Анализ ПМР спектра изучаемого соединения, растворенного в ДМСО-d<sub>6</sub>, показал спектроскопическую картину (рис.1).

В области сильного поля наблюдаются триплетные сигналы протонов метиленовых групп Н-18 и Н-11 с химическими сдвигами 0,81 и 1,02 м.д. соответственно. Подобное расщепление указанные протоны испытывают в результате влияния соседних Н-17 и Н-10.

Сигналы метиленовых групп гексинильного заместителя проявляются в менее сильном поле. Протон Н-15 резонирует в области 2,11 м.д. в виде триплета. В диапазоне 1,51-1,63 м.д. наблюдается наложение мультиплетных сигналов протонов Н-16 и Н-17. Сложная структура мультиплетов обусловлена их взаимодействием с четырьмя (в случае Н-16) и пятью (Н-17) соседними протонами.

<sup>1</sup>Н спектр ЯМР 1-(2-этоксипиперидина)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина в ДМСО-d<sub>6</sub>

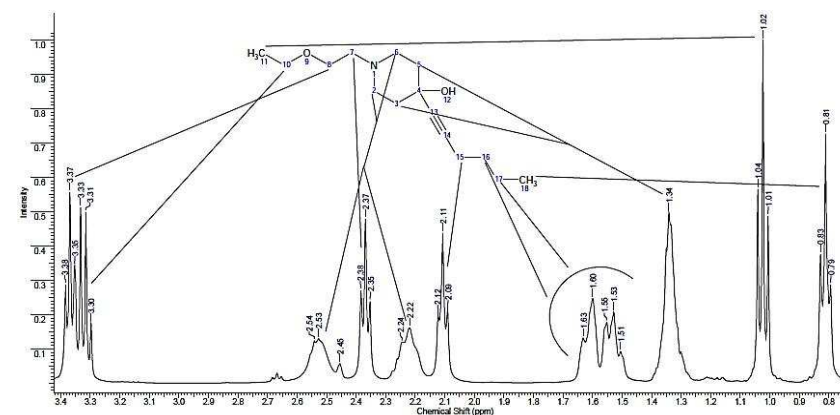


Рисунок 1.

<sup>1</sup>Н спектр ЯМР 1-(2-этоксипиперидина)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина в CDCl<sub>3</sub>

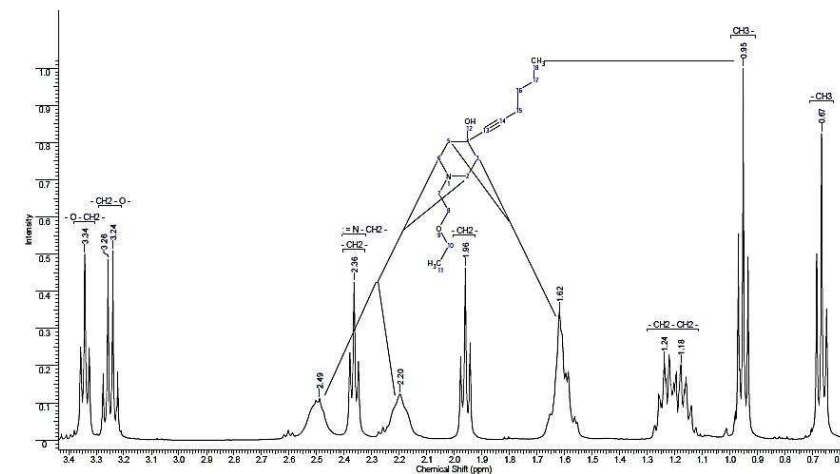


Рисунок 2

Для протона Н-7 N-этоксипиперидинового заместителя характерно проявление триплетного сигнала ввиду влияния двух соседних протонов. Триплетный и квадруплетный сигналы протоны Н-8 и Н-10 находятся в более слабом поле (3,30-3,39 м.д.),

что объясняется близким соседством с атомом кислорода.

Сигналы аксиальных и экваториальных протонов метиленовых групп Н-2, Н-6 и Н-3, Н-5 пиперидинового цикла наблюдаются в виде уширенных четырехпротонных сигналов. Аксиальные протоны Н-2 и Н-6 резони-

руют при 2,22 м.д., в то время как экваториальные протоны дают сигнал с химическим сдвигом 2,53 м.д. Уширенный мультиплетный сигнал в области 1,34 м.д., образованный в результате наложения сигналов четырех протонов, принадлежит аксиальным и экваториальным протонам при Н-3 и Н-5.

Протон гидроксильной группы проявляется в виде синглета при 2,45 м.д. [3-4].

На рисунке 2 изображен протонный спектр объекта, растворенного в дейтерированном хлороформе. Сравнительные данные приведенных ПМР спектров представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Химические сдвиги  $^1\text{H}$  1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидроксипиперидина в растворе  $\text{DMCO-d}_6$  ( $\delta_0$ ) и  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ ).

| $^1\text{H}$ | Группа        | $\delta_0$ | $\delta$ | $\Delta\delta$ ( $\delta - \delta_0$ ), м.д. | Мультиплетность сигнала |
|--------------|---------------|------------|----------|--|-------------------------|
| H-2,6a       | $\text{CH}_2$ | 2,22       | 2,20     | -0,02  | т                       |
| H-2,6e       | $\text{CH}_2$ | 2,53       | 2,49     | -0,04  | т                       |
| H-3,5a       | $\text{CH}_2$ | 1,34       | 1,18     | -0,16  | т                       |
| H-3,5e       | $\text{CH}_2$ | 1,34       | 1,24     | -0,10  | т                       |
| H-7          | $\text{CH}_2$ | 2,37       | 2,36     | -0,01  | т                       |
| H-8          | $\text{CH}_2$ | 3,37       | 3,34     | -0,03  | т                       |
| H-10         | $\text{CH}_2$ | 3,31       | 3,25     | -0,06  | кв                      |
| H-11         | $\text{CH}_3$ | 1,02       | 0,95     | -0,07  | т                       |
| H-12         | ОН            | 2,45       | 2,40     | -0,05  | с                       |
| H-15         | $\text{CH}_2$ | 2,11       | 1,96     | -0,15  | т                       |
| H-16         | $\text{CH}_2$ | 1,55       | 1,52     | -0,03  | м                       |
| H-17         | $\text{CH}_2$ | 1,63       | 1,62     | -0,01  | м                       |
| H-18         | $\text{CH}_3$ | 0,81       | 0,67     | -0,14  | т                       |

Сравнение  $^1\text{H}$  спектров ЯМР 1-(2-этоксипиперидин-4-ил)-4-гидроксипиперидина в растворе  $\text{CDCl}_3$  (а) и  $\text{DMCO-d}_6$  (б)

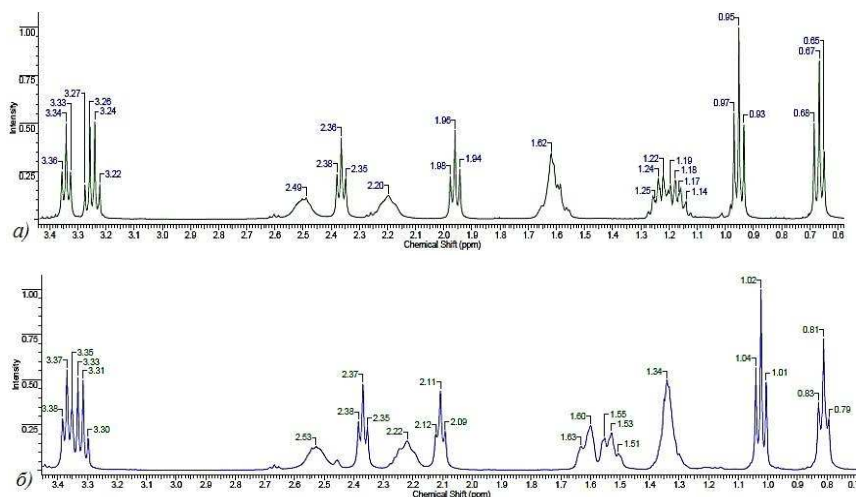


Рисунок 3.

Из представленных в таблице данных видно, что для всех протонов образца в зависимости от использованного растворителя характерно смещение сигналов на 0,01-0,16 м.д. При этом использование дейтерированного хлороформа приводит к смещению сигналов  $^1\text{H}$  в сторону более сильного поля по сравнению с аналогичными сигналами в растворе  $\text{DMCO}$  (рис. 3).

Установлено, что смена растворителя  $\text{DMCO-d}_6$  на  $\text{CDCl}_3$  оказывает незначительное влияние на значения химических сдвигов протонов и не приводит к перекрытию сигналов растворителя с сигналами 1-(2-эток-

сиперидин)-4-(гексин-1-ил)-4-гидроксипиперидина.

Однако использование в качестве растворителя  $\text{CDCl}_3$  приводит к наложению сигналов протонов Н-16 и Н-17 гексинильного заместителя, а также к перекрытию сильно уширенного сигнала гидроксильной группы другими сигналами, что во многом затрудняет анализ спектра. Избежать подобной проблемы удастся растворением объекта в  $\text{DMCO-d}_6$ , что приводит к более четкому проявлению сигналов Н-16 и Н-17, сужению сигнала ОН-группы и смещению его в слабое поле.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В. Спектроскопии ядерного магнитного резонанса для химиков//Москва: «Научное партнерство» - 2011. – 704 с.
2. High-resolution NMR techniques inorganic chemistry. Tetrahedron organic chemistry series: Elsevier . 2009 – V.27. - 383p.
3. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I // Казань: Казанский федеральный университет. – 2012. - 96 с.
4. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений// Горно-Алтайск: РИО ГАГУ – 2009. –95 с.

УДК 547.244

### РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦЕВ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.А. АРБУЗОВ, Ж.Д. НУРЫМОВ

(г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

Неизбежное истощение природных энергетических ресурсов заставляет изыскивать новые источники сырья для производства альтернативных видов энергоносителей и топлива, одним из которых являются горючие сланцы. Разведанные запасы горючих сланцев в центральном Казахстане уникальны, они являются одним из перспективных видов органического и технологического сырья, способным осуществить частичную замену нефтепродуктов и газа. Возможность получения из них жидких и газообразных углеводородов, близких по составу и свойствам к нефтепродуктам, природному газу, представляет практический интерес для вовлечения данных ископаемых в производство.

Отметим, что для ряда регионов их использование может быть экономически оправдано в ближайшее время [1].

В зависимости от происхождения сланцев, состав и продукты их переработки различные. Так, к примеру, сланцы, залегающие в Казахстане более высокозольны в отличие от сланцев, залегающих в Европе и Соединенных Штатах. Поэтому для использования казахстанских сланцев необходимо проведение исследований по переработке сланцев [2].

В настоящее время в дальнем и ближнем зарубежье сланцы перерабатывают двумя путями: газификацией и пиролизом.

Сущность переработки горючих сланцев методом газификации – превращение органи-

ческой массы сланцев в смесь оксидов углерода и водорода продуванием небольшим количеством воздуха и водяным паром. Пиролиз сланцев (или полукоксование) – образование газообразных, жидких и твердых продуктов при термическом разложении органических соединений [3].

По экспериментальным данным методов пиролиза и газификации переработку сланцев лучше проводить методом пиролиза.

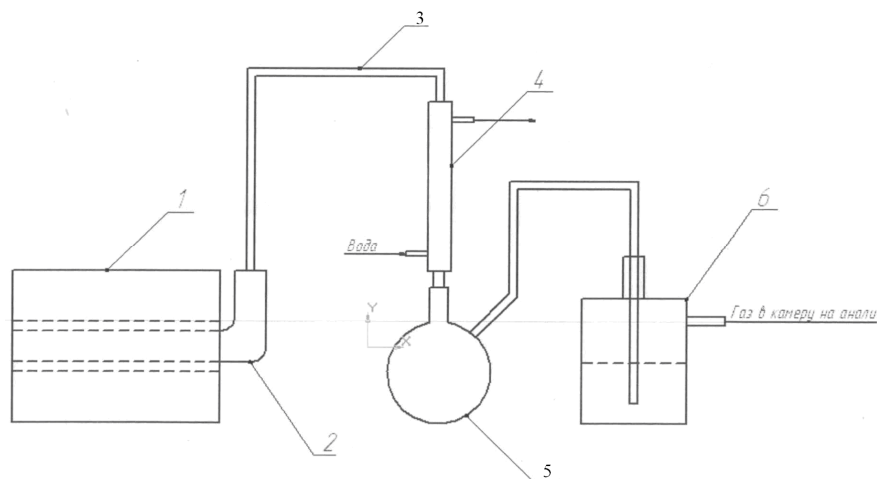
При пиролизе сланцев обычно получается три фракции: сланцевый газ, смола и твердый остаток. Термическое разложение горючих сланцев осуществляли при различных температурах (450°C, 900°C) без доступа воздуха на лабораторной установке.

Лабораторная установка состоит из реактора 1 для коксования, нагреваемого в

муфельной печи 2 до заданной температуры (рис. 1). Реактор представляет собой отрезок стальной толстостенной трубы диаметром 50 мм и длиной 280 мм, помещенный в муфельную печь.

Один конец трубы заглушен, к другому концу трубы прикручивается на резьбе, через угольник, трубка для отвода летучих продуктов коксования 3. Реактор сделан разъемным для возможности извлечения из него коксового остатка, после процесса коксования и охлаждения реактора до комнатной температуры, а также для загрузки в него сланцев. Трубка для отвода летучих продуктов коксования другим концом присоединяется к стеклянно-шариковому холодильнику 4, который напрямую соединен с барботажной колбой – сепаратором 5, охлаждаемую снаружи льдом.

Схема экспериментальной установки



1 – муфельная печь, 2 – реактор, 3 – трубка для отвода летучих продуктов из реактора, 4 – холодильник, 5 – сепарационная колба, 6 – склянка поглотительная с раствором щелочи

Рисунок 1.

В холодильнике и в охлаждаемой льдом колбе происходит конденсация и охлаждение парообразных продуктов коксования, которые сконденсировавшись, стекают в колбу – сепаратор 5, где отделяются от газообразных продуктов коксования.

Из колбы – сепаратора 5 газообразные продукты коксования направляются в поглотительную склянку 6, где из газа коксования раствором щелочи извлекаются кислые газы.

Нейтральная часть газа коксования собирается в газометр или газовые камеры для

анализа на количественный и качественный состав.

При различных температурах пиролиза

сланцев состав продуктов количественно изменяется. Результаты эксперимента представлены в таблицах 1-4:

Таблица 1.

Материальный баланс при полукоксовании Шубаркольских сланцев T°C = 450°C

| № опыта | m сланца, г | m золы |       | m смолы |      | m воды |     | m газа |      |
|---------|-------------|--------|-------|---------|------|--------|-----|--------|------|
|         |             | г      | %     | г       | %    | г      | %   | г      | %    |
| 1       | 350         | 308    | 88,03 | 12,0    | 3,43 | 19     | 5,4 | 11,0   | 3,14 |
| 2       | 300         | 265,5  | 88,5  | 5,5     | 1,83 | 12     | 4,0 | 17,0   | 5,67 |
| 3       | 300         | 248    | 82,67 | 7,0     | 2,33 | 15     | 5,0 | 30,0   | 10,0 |

Таблица 2.

Материальный баланс при коксовании Шубаркольских сланцев T°C = 900°C

| № опыта | m сланца, г | m золы |       | m смолы |     | m воды |      | m газа |       |
|---------|-------------|--------|-------|---------|-----|--------|------|--------|-------|
|         |             | г      | %     | г       | %   | г      | %    | г      | %     |
| 1       | 490         | 358    | 73,08 | 36      | 7,3 | 42     | 8,6  | 54     | 11,02 |
| 2       | 450         | 327    | 72,7  | 24      | 5,3 | 47     | 10,4 | 52     | 11,6  |
| 3       | 400         | 301    | 75,25 | 20      | 5   | 42     | 10,5 | 37     | 9,25  |

Таблица 3.

Состав газов при полукоксовании Шубаркольских сланцев T°C = 450°C

| № опыта | Состав газа %   |                |                           |                         |                |                |
|---------|-----------------|----------------|---------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
|         | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Непредельные углеводороды | Предельные углеводороды | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 1       | 51,0            | 1,6            | 2,8                       | 13,4                    | 25,3           | 5,9            |
| 2       | 47,1            | 1,3            | 3,4                       | 17,7                    | 23,7           | 6,8            |
| 3       | 40,8            | 1,3            | 4,0                       | 22,4                    | 24,7           | 6,8            |

Таблица 4.

Состав газов при коксовании Шубаркольских сланцев T°C = 900°C

| № опыта | Состав газа %   |                |                           |                         |                |                |
|---------|-----------------|----------------|---------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
|         | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Непредельные углеводороды | Предельные углеводороды | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 1       | 34,6            | 2,0            | 1,4                       | 15,8                    | 42,2           | 4,0            |
| 2       | 30,3            | 1,6            | 1,5                       | 14,7                    | 49,1           | 2,8            |
| 3       | 32,8            | 1,7            | 1,4                       | 15,5                    | 45,5           | 3,1            |

Из приведенных данных видно, что при пиролизе сланцев с температурой 900°C больше выход газообразных и жидких продуктов в отличие от пиролиза сланцев с температурой 450°C.

Рассмотрим состав газообразных продуктов при пиролизе сланцев с температурой 450°C и 900°C.

Сравнение составов газов показало, что в

газах коксования на 15 – 20 % больше водорода и предельных углеводородов (на 15-20%), меньше углекислого газа на ≈ 10 %. Таким образом, эти газы могут быть источниками водорода или использовать как топливо.

Для химической промышленности важное значение имеет использование газообразных и жидких продуктов пиролиза слан-

цев. Твердый остаток пиролиза сланцев имеет интерес для металлургической промышленности, с целью получения из него сплавы, так как в нем содержится алюмокремний с небольшими примесями железа.

Для металлургии важное промышленное значение имеет твердый остаток пиролиза с большим содержанием углерода. Поэтому необходимо выбрать условия проведения процесса, при котором в твердом остатке пиролиза будет как можно больше содержания углерода.

Сланцы перед металлургическим циклом нуждаются в предварительной подготовке, которая связана с выделением газообразных и жидких продуктов. Выделение этих продуктов перед металлургическим циклом является решением двух задач:

- 1) охрана окружающей среды от газовых

и жидких выбросов вредных веществ (для решения экологической проблемы);

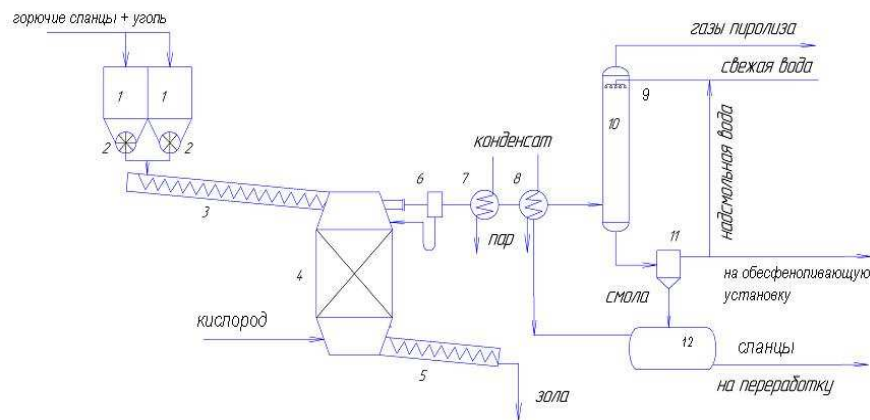
- 2) решение вопросов связанных с безопасностью производства, т.к. выброс газов и жидких продуктов в металлургическом цикле влечет за собой создание взрывоопасных условий проведения процесса.

Из полученных экспериментальных данных по полукочкованию можно сделать основной вывод о том, что данный процесс может быть использован для подготовки сланцев к выплавке металлов.

Экспериментальные результаты послужили базой для расчета технологической схемы пиролиза горючих сланцев и определения основных технико-экономических показателей.

Описание технологической схемы пиролиза горючих сланцев:

Технологическая схема пиролиза горючих сланцев



- 1 – бункер; 2 – секторный питатель; 3, 5 – шнеки; 4 – установки пиролиза; 6 – циклон; 7 – кипятильник для пара высокого давления; 8 – холодильник-сепаратор; 9 – форсунка; 10 – пустотелый скруббер; 11 – сепаратор; 12 – сборник смолы

Рисунок 2.

Горючие сланцы после предварительной подготовки рис. 2 собираются в бункерах 1, секторными питателями 2 в заданном количестве поступают на шнек 3 и подаются на установку пиролиза 4.

Установка пиролиза представляет собой

пустотелый цилиндрический аппарат, покрытый термостойкой плиткой для уменьшения потерь тепла в окружающую среду. Сланцы в аппарате располагаются стационарным слоем, также по высоте аппарата имеется ряд термопар, которые показывают изменение

температуры по высоте ( $T=800-850^{\circ}\text{C}$ ). Температура регулируется за счет изменения подачи пара.

Зола из аппарата 4 выводится циклоном 5. Полученные газы пиролиза направляются в циклон 6, где от них отделяется сланцевая пыль, которая затем возвращается в процесс. Тепло газов утилизируется в кипятильнике 7 и в холодильнике-сепараторе 8, где получают перегретый пар, который используется для технологических нужд и конденсируется большая часть смолы.

Смола имеет очень высокую температуру ( $T=150-200^{\circ}\text{C}$ ) при которой она имеет пониженную вязкость и легко перетекает в приемник смолы 12. Остатки сланцевой смолы конденсируются в пустотелом скруббере 10, который орошается водой через форсунку 9. Из скруббера водный слой направляется в сепаратор 11, в котором надсмольная вода отделяется от смолы, которая направляется в сборник смолы 12. Надсмольная вода смешивается со свежей и идет

на орошение скруббера. Смола из сборника 12 направляется на фракционную перегонку, а надсмольная вода на обесфеноливающую установку.

Таким образом, в настоящее время сланцы перерабатывают методами газификации и пиролизом.

По экспериментальным данным методов пиролиза и газификации переработку сланцев лучше проводить методом пиролиза. При пиролизе горючих сланцев в качестве продуктов образуется: сланцевый газ, смола и твердый остаток.

Газ является источником  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Он может использоваться в качестве топлива для проведения самого процесса пиролиза.

Жидкие продукты могут быть использованы как связующее в производстве строительных материалов и для дорожных покрытий.

Твердый остаток может быть использован для получения алюмосиликатов, так содержание кремния в золе составляет  $\approx 60 - 65\%$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент на изобретение №2342421 <http://bd.patent.su/2342000-2342999/pat/serv1/servletcf6c.html>
2. Диссертация на соискание кандидата технических наук. Усова Т.В., 2010. <http://www.dissercat.com/content/pererabotka-goryuchikh-slantsev-s-polucheniem-khimicheskikh-produktov>
3. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>
4. Лапидус А.П., Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии. <http://energyfuture.ru/slanec1>
5. Кузнецов Д. Т., Энергохимическое использование горючих сланцев, М., 1978. <http://www.ecolog-alfa-nafta.angr.ru/page36.html>
6. Дж.Х.Гери., Производство и свойства моторного топлива, полученного из горючих сланцев, раздел: Перспективные автомобильные топлива, / Горное училище Колорадо, Голден, штат Колорадо, США <http://carlines.ru/modules/Articles/article.php?storyid=237>
7. Экологические проблемы использования горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова; под. ред. А.Л. Лапидуса. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2009. - 52 с.

УДК 543.544: 543.8

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

Ю.А. БИЖОН, А.И. АЛМАЗОВ

(г. Кокшетау, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова)

Метод газовой хроматографии – один из самых современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты: экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация; позволяет решить многие аналитические проблемы.

Количественный газохроматографический анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла - тысячи). Методом газовой хроматографии исследуются в основном такие объекты, как нефтепродукты и горючесмазочные материалы, спиртосодержащие жидкости, наркотические и некоторые фармацевтические средства, летучие компоненты полимерных материалов, пластмасс, резин [1,2].

Достаточно эффективно применение газовой хроматографии при исследовании бензинов. На основании соотношения содержания некоторых ароматических углеводородов (бензола, толуола и т.п.) можно сделать вывод о принадлежности исследуемого бензина к определенному виду, марке. Данным

методом можно определить октановое число бензина и, следовательно, установить и акт фальсификации.

В современном мире большую роль для человечества играет транспортное средство. Чтобы как можно дольше транспортное средство оставалось «на ходу», нужно использовать высококачественный бензин. Исключительная роль в решении данной проблемы принадлежит методу газовой хроматографии, являющемуся полезным, а часто и незаменимым источником информации на всех стадиях исследования – от изучения состава сложных реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик сложных соединений. Таким образом, с помощью метода газовой хроматографии химиками получают более обширную структурную информацию, чем с использованием любого другого отдельно взятого аналитического метода [3].

Именно поэтому для выявления компонентного состава бензинов различных марок использовался газовый хроматограф 430-.GC Bruker. Анализ автомобильных бензинов производился согласно ГОСТ 52714-2007 Бензины автомобильные. Хроматограф ввели на режим согласно таблице 1. [4]

Таблица 1.

| Режим работы хроматографа |                   |
|---------------------------|-------------------|
| Показатель                | Значение          |
| 1                         | 2                 |
| Инжектор                  |                   |
| Температура, °C           | 250               |
| Деление потока            | От 175:1 до 200:1 |
| Объем пробы, мкл          | 0,2-1             |
| Детектор (ПИД)            |                   |
| Температура, °C           | 250-300           |
| Скорость потоков газов:   |                   |
| Водород, см/мин           | 30-40             |
| Воздух, см/мин            | 300-400           |

Продолжение табл. 1.

| 1  | 2                                |
|--|----------------------------------|
| Термостат колонки                            |                                  |
| Начальная температура термостата, °C         | 35                               |
| Время 1 изотермы, мин                        | 12                               |
| Скорость программирования термостата, °C/мин | 10                               |
| Температура 2 изотермы, °C                   | 45                               |
| Время 2 изотермы, мин                        | 15                               |
| Скорость программирования термостата, °C/мин | 1                                |
| Температура 3 изотермы, °C                   | 60                               |
| Время 3 изотермы, мин                        | 15                               |
| Скорость программирования термостата, °C/мин | 2                                |
| Температура конечной изотермы, °C            | 200                              |
| Время конечной изотермы, мин                 | От 20 и выше                     |
| Давление на входе в колонку, кПа             | 300-350                          |
| Колонка (VF-5ms)                             |                                  |
| Длина, м                                     | 50                               |
| Внутренний диаметр, мм                       | 0,25                             |
| Толщина пленки, мкм                          | 0,25                             |
| Жидкая фаза                                  | 5% фенил-95% диметилполисилоксан |
| Объемная скорость потока, см/мин             | 2,5-2,9                          |
| Общее время анализа, мин                     | 120-150                          |

Для получения точных данных о содержании того или иного компонента в составе бензина, была приготовлена тестовая смесь (рисунок 1). Для ее приготовления были взяты 11 компонентов: пентан, гексан, гептан,

октан, изооктан, нонан, декан, бензол, толуол, м-ксилол, о-ксилол, в объемном соотношении 1:1. Были установлены время удерживания, высота и площадь каждого пика (таблица 2).

Тестовая смесь бензина

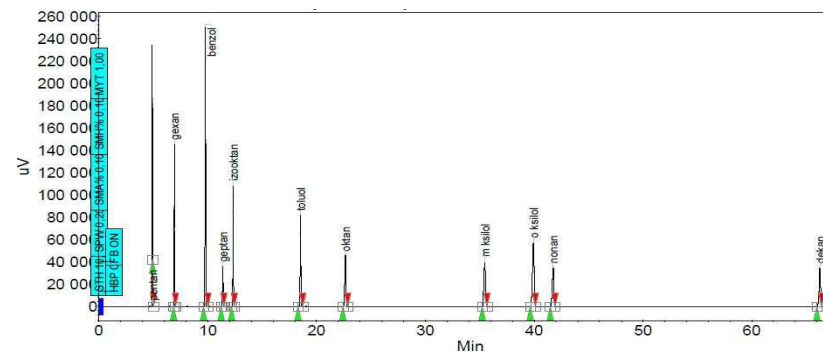


Рисунок 1.

Таблица 2.

Тестовая смесь и ее показатели

| Index | Name     | Time [Min] | Quantity [% Area] | Height [uV] | Area [uV.Min] | Area % [%] |
|-------|----------|------------|-------------------|-------------|---------------|------------|
| 1     | гексан   | 6,92       | 7,98              | 146075,4    | 6050,1        | 7,980      |
| 2     | бензол   | 9,79       | 21,29             | 251130,4    | 16144,3       | 21,294     |
| 3     | гептан   | 11,36      | 3,64              | 36641,4     | 2756,2        | 3,635      |
| 4     | изооктан | 12,33      | 11,12             | 108965,4    | 8429,8        | 11,119     |
| 5     | толуол   | 18,52      | 10,69             | 82552,4     | 8106,9        | 10,693     |
| 6     | октан    | 22,65      | 7,25              | 46384,4     | 5498,6        | 7,253      |
| 7     | м-ксилол | 35,46      | 8,42              | 39938,4     | 6383,4        | 8,420      |
| 8     | о-КСИЛОЛ | 39,93      | 12,93             | 58007,4     | 9802,9        | 12,930     |
| 9     | нонан    | 41,74      | 7,32              | 35270,4     | 5545,9        | 7,315      |
| 10    | декан    | 66,27      | 7,86              | 34718,4     | 5957,1        | 7,857      |
| 11    | пентан   | 4,94       | 1,50              | 30501,8     | 1139,4        | 1,503      |
| Total |          |            | 100,00            | 870185,9    | 75814,5       | 100,000    |

**Интерпретация хроматограммы бензина АИ-80**

По результатам полученной хроматограммы бензина АИ-80 (рисунок 2) было установлено общее количество всех компонентов, что составляет – 67. Были установлены время удержания и процентное содержание каждого компонента. Из хроматограммы бензина АИ-80 видно, что время удержания и процентное содержание пентана соответствен-

но равны 4,91 минут и 11,59%; гексана – 6,91 минут и 4,84%; бензола – 9,79 минут и 2,34%; гептана – 11,26 минут и 0,44%; изооктана – 12,34 минут и 2,88%; толуола – 18,55 минут и 9,39%; октана – 22,66 минут и 1,95%; м-ксилола – 35,47 минут и 5,00%; о-ксилола – 39,89 минут и 2,72%; нонана – 41,72 минут и 1,19%; декана – 66,23 минут и 0,61%. (таблица 3).

Хроматограмма бензина АИ-80

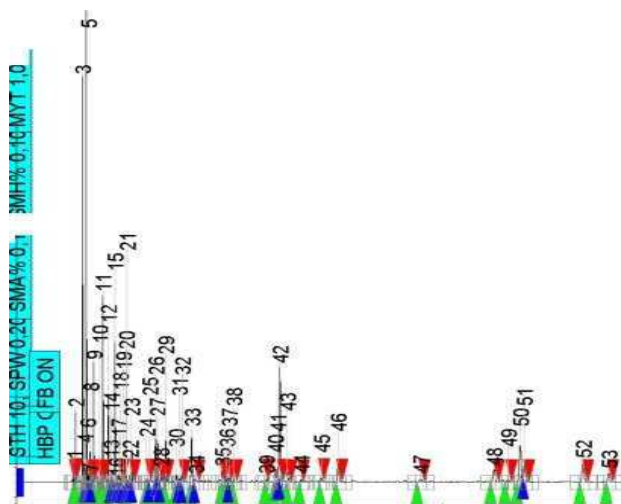


Рисунок 2.

Таблица 3.

Расшифровка хроматограммы бензина АИ-80

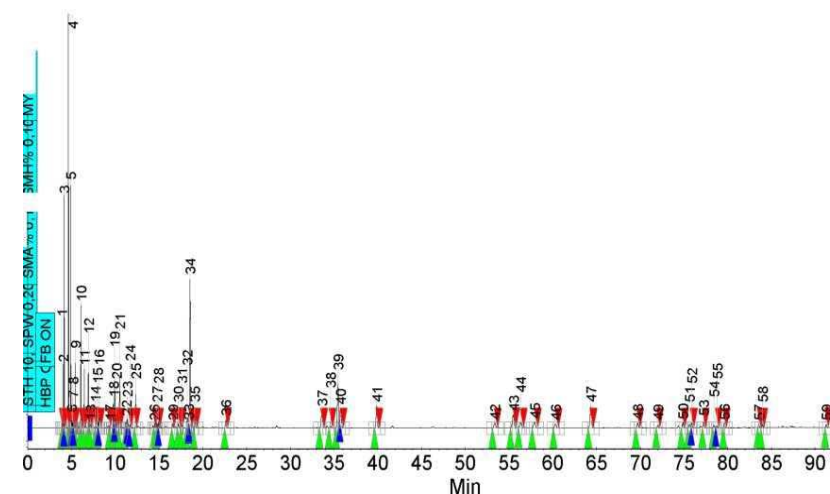
| Index | Name     | Time [Min] | Quantity [% Area] | Height [uV] | Area [uV.Min] | Area % [%] |
|-------|----------|------------|-------------------|-------------|---------------|------------|
| 5     | пентан   | 4,91       | 11,59             | 254823,6    | 7605,1        | 11,590     |
| 15    | гексан   | 6,93       | 4,84              | 75750,6     | 3176,9        | 4,841      |
| 26    | бензол   | 9,79       | 2,34              | 23911,6     | 1536,4        | 2,341      |
| 30    | гептан   | 11,26      | 0,44              | 3586,6      | 287,4         | 0,438      |
| 33    | изооктан | 12,34      | 2,88              | 24778,6     | 1890,9        | 2,882      |
| 42    | толуол   | 18,55      | 9,39              | 62291,6     | 6163,7        | 9,393      |
| 46    | октан    | 22,66      | 1,95              | 10101,6     | 1280,5        | 1,951      |
| 50    | м-ксилол | 35,47      | 5,00              | 20148,6     | 3279,8        | 4,998      |
| 52    | о-ксилол | 39,89      | 2,72              | 10088,6     | 1783,5        | 2,718      |
| 53    | нонан    | 41,72      | 1,19              | 4966,6      | 778,7         | 1,187      |
| 60    | декан    | 66,23      | 0,61              | 2417,6      | 402,3         | 0,613      |
| Total |          |            | 100,00            | 1208145,9   | 65620,1       | 100,000    |

**Интерпретация хроматограммы бензина АИ-92**

В ходе изучения хроматограммы бензина АИ-92 (рисунок 3) было установлено общее количество всех компонентов, что составляет – 59. По хроматограмме бензина АИ-92 установили время удержания и процентное содержание всех компонентов. Время удержания и процентное содержание пентана соответственно равны 4,91 минут и 6,45%;

гексана – 6,93 минут и 2,04%; бензола – 9,79 минут и 1,40%; гептана – 11,39 минут и 0,84%; изооктана – 12,35 минут и 2,27%; толуола – 18,55 минут и 12,92%; октана – 22,64 минут и 0,87%; м-ксилола – 35,47 минут и 6,21%; о-ксилола – 39,89 минут и 3,17%. Нонана и декана в данном бензине не обнаружено. (таблица 4).

Хроматограмма бензина АИ-92





**Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

Рисунок 3.

Рисунок 4.

Таблица 4.

Расшифровка хроматограммы бензина АИ-92

| Index | Name     | Time [Min] | Quantity [% Area] | Height [uV] | Area [uV.Min] | Area % [%] |
|-------|----------|------------|-------------------|-------------|---------------|------------|
| 5     | пентан   | 4,91       | 6,45              | 150226,1    | 4585,1        | 6,446      |
| 12    | гексан   | 6,93       | 2,04              | 34247,1     | 1447,7        | 2,035      |
| 18    | бензол   | 9,79       | 1,40              | 15500,1     | 995,7         | 1,400      |
| 23    | гептан   | 11,39      | 0,84              | 5859,1      | 598,5         | 0,841      |
| 25    | изооктан | 12,35      | 2,27              | 21040,1     | 1617,6        | 2,274      |
| 34    | толуол   | 18,55      | 12,92             | 92381,1     | 9187,9        | 12,917     |
| 36    | октан    | 22,64      | 0,87              | 5076,1      | 615,6         | 0,865      |
| 39    | м-ксилол | 35,47      | 6,21              | 27270,1     | 4418,6        | 6,212      |
| 41    | о-ксилол | 39,89      | 3,17              | 13876,1     | 2254,1        | 3,169      |
| Total |          |            | 100,00            | 1212856,8   | 71130,9       | 100,000    |

**Интерпретация хроматограммы бензина АИ-95**

По результатам полученной хроматограммы бензина АИ-95 (рисунок 4) было установлено общее количество всех компонентов, что составляет – 82. Были установлены время удержания и процентное содержание каждого компонента. Из хроматограммы бензина АИ-95 видно, что время удержания и процентное содержание пентана соответствен-

но равны 4,90 минут и 2,17%; гексана – 6,91 минут и 1,95%; бензола – 9,76 минут и 0,93%; гептана – 11,34 минут и 0,45%; изооктана – 12,29 минут и 1,36%; толуола – 18,49 минут и 14,33%; октана – 22,57 минут и 0,77%; м-ксилола – 35,36 минут и 4,25%; о-ксилола – 39,80 минут и 2,18%; нонана – 41,62 минут и 0,30%. Декан в данной марке бензина не найден.

Хроматограмма бензина АИ-95



Таблица 5.

Расшифровка хроматограммы бензина АИ-95

| Index | Name     | Time [Min] | Quantity [% Area] | Height [uV] | Area [uV.Min] | Area % [%] |
|-------|----------|------------|-------------------|-------------|---------------|------------|
| 8     | пентан   | 4,90       | 2,17              | 42631,1     | 1357,2        | 2,169      |
| 18    | гексан   | 6,91       | 1,95              | 29213,1     | 1219,1        | 1,949      |
| 27    | бензол   | 9,79       | 0,93              | 9252,1      | 582,7         | 0,931      |
| 33    | гептан   | 11,34      | 0,45              | 3870,1      | 281,2         | 0,449      |
| 36    | изооктан | 12,29      | 1,36              | 11208,1     | 849,0         | 1,357      |
| 50    | толуол   | 18,49      | 14,33             | 90017,1     | 8962,9        | 14,326     |
| 53    | октан    | 22,57      | 0,77              | 3613,1      | 481,5         | 0,770      |
| 58    | м-ксилол | 35,36      | 4,25              | 16577,1     | 2659,4        | 4,251      |
| 60    | о-ксилол | 39,80      | 2,18              | 8453,1      | 1363,7        | 2,180      |
| 61    | нонан    | 41,62      | 0,30              | 1290,1      | 187,0         | 0,299      |
| Total |          |            | 100,00            | 1072306,2   | 62564,9       | 100,000    |

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического анализа образца бензина длящегося около 100 минут можно определить в комплексе все важные его характеристики. Воспроизводимость их превосходит воспроизводимость при использовании соответствующих стандартных методов. Предлагаемую методику могут использовать организации, не имеющие специфического оборудования для воспроизве-

дения стандартных методов. Стабильность воспроизводимости результатов позволяет четко выявлять несоответствие бензинов их сертификатам в случаях фальсификации (смешения и разбавления). Из таблиц видно, что главной составляющей частью бензинов являются ароматические соединения, в частности толуол. Это свидетельствует о том что бензины данных марок являются продуктами каталитического крекинга и риформинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руденко Б.А. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2т. /Б.А. Руденко, Г.И. Руденко; Отв. ред. Б.К. Зуев.-Москва: Наука, 2003. Т.1: Газовая хроматография.- 2003.- 425с.: ил. Т.2: Процессы с конденсированными подвижными фазами.- 2003.- 287с.: ил.
2. Гольберт К.А. Введение в газовую хроматографию /К.А.Гольберт, М.С.Вигдергауз.- Москва: Химия, 1990.- 252с.: ил.
3. 100 лет хроматографии /Отв. ред. Б.А.Руденко.- Москва: Наука, 2003.- 739с.
4. ГОСТ 52714-2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.

УДК 622.106.33

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ГЕЛИОТЕХНОЛОГИИ ПОДОГРЕВА И СБОРА АМБАРНОЙ НЕФТИ

Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА, А.Қ. АМИРГАЛИНА, Г.Ж. КЕНЖЕТАЕВ  
(г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

Целесообразность проектирования и сооружения гелиоустановок определяется в основном уровнем солнечной радиации. Использование солнечной энергии для подогрева воды, гелиоподогревателей, возможно при благоприятной радиационной обстановке, а также при более низких температурах  $t'_2$ ,  $t''_2$  и малых расходах горячей воды. Тепловые характеристики этой простейшей системы можно улучшить за счет увеличения площади поверхности подогревателя, воспринимающей солнечное излучение, а тепловые потери можно уменьшить размещением светопрозрачных покрытий над поверхностями подогревателя и нефти [1].

Целью наших исследований является разработка экологически и экономически целесообразного способа улавливания углеводородов испаряющихся с поверхности амбаров – отстойников, что будет способствовать улучшению экологической обстановки в регионе и экономии топливно-энергетических ресурсов.

Объектами исследований являются площадные загрязнители, амбары-накопители сливных нефтяных отходов, подогревающая система и благоприятные для использования факторы климата.

Применяемый на месторождении Узень (Казахстан, Мангистауская обл.) в системе подогрева и сбора U-образный подогреватель представляет собой теплообменное устройство простейшего типа, использующее энергию Солнца для увеличения внутренней энергии и температуры теплоносителя. Использование солнечной энергии необходимо для получения оптимальных тепловых характеристик этой простейшей системы. Их можно улучшить за счет использования поплавков из металлических бочек, в качестве теплоприемников. Это в свою очередь позволяет увеличить площадь поверхности подогревателя, воспринимающей солнечное

излучение. А что касается тепловых потерь, их можно уменьшить размещением светопрозрачных покрытий над поверхностями подогревателя и нефти.

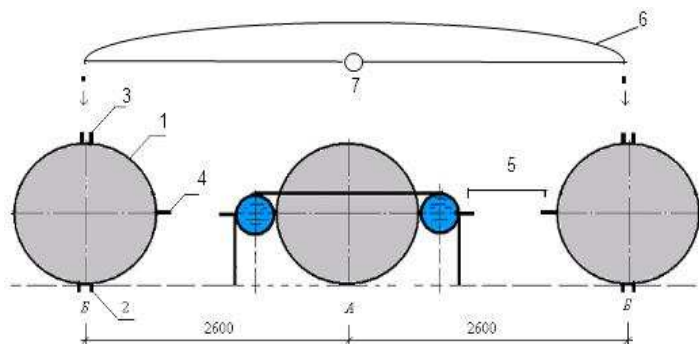
Установлено, что наибольшая концентрация углеводородов над поверхностью подогревателей образуется в момент высоких температур нагрева 65-70°C. Именно в этот период происходит испарение легких фракций углеводородов нефти с поверхности накопителя, что ухудшает не только качество нефти, но и вместе с тем приносит вред человеку [2].

В этой связи было предусмотрено укрытие поверхности накопителя, в месте размещения подогревателя нефти, полимерной пленкой или стеклом с образованием зазора и жестким закреплением её по периметру разогреваемой поверхности. Это создает систему, в которой массообменные процессы будут происходить при конденсации влаги и испарении углеводородов нефти на внутренней поверхности светопрозрачного ограждения в пределах этой системы, а теплообмен с окружающей средой осуществляется конвекцией и лучеиспусканием. Между поверхностью подогревателя, нефти и прозрачной пленкой (стеклом) теплообмен сопровождается излучением. Результирующий тепловой поток этого теплообмена вновь возвращается на поверхность нефти и подогревателя, естественно способствуя сохранению теплоты в слое нефти и теле подогревателя. Кроме того, теплота, образующаяся в процессе конденсации влаги и испарения углеводородов нефти, на внутренней поверхности пленки также участвуют в нагреве нефти. В ночное время суток подогреватель и нефть как носители низкой потенциальной теплоты становятся источником инфракрасного длинноволнового излучения, а полимерная пленка (стекло), находящаяся на их поверхности, будет задерживать это излучение [3].

Система сбора нефти с поверхности отстойников, показывает, что активный период ликвидации амбаров-отстойников сливной парафинистой нефти можно увеличить до 6 месяцев при увеличении тепловоспринимающей площади U-образных подогревателей путем размещения воздушонагревателей-

поплавок между двумя ветвями подогревателей. Такая компоновка обеспечивает жесткость устройства и способствует ускорению нагрева теплоносителя в U-образных трубах за счет теплопередачи, аккумулированной в полости воздушонагревателей 2 солнечной теплоты (рисунок 1).

Гелиоподогреватель сливной парафинистой нефти с прозрачным покрытием для улавливания испаряющихся углеводородов



A – гелиоподогреватель парафинистой нефти; B – опорные поплавокые устройства из бочек, для установки светопрозрачного пластикового покрытия.

- 1 – поплавок-бочки; 2 – нижний соединительный элемент из швеллера № 10,
- 3 – верхний соединительный элемент из швеллера № 10, с пазом для установки и съема светопрозрачных покрытий; 4 – пазы в пластинах для установки хомутов 5;
- 5 – хомуты из арматуры диаметром 18 мм; 6 – светопрозрачное пластиковое покрытие;
- 7 – труба для отвода испаряющихся в объеме гелиоподогревателя паров углеводородов.

Рисунок 1.

Улавливание паров углеводородов будет достигаться за счет применения струйно-компрессорной установки, в ней в качестве рабочей среды используется нефтепродукт из резервуара, в который подаются уловленные пары углеводородов. При этом схема становится замкнутой и предотвращается испарение углеводородов в атмосферу.

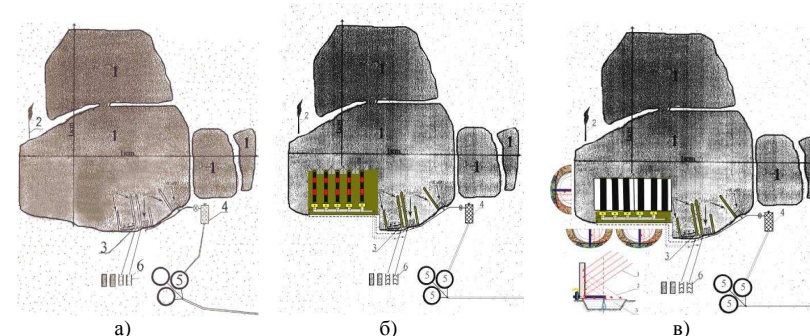
Согласно технологии высокопарафинистая нефть, находящаяся в твердом агрегатном состоянии, разогревается с применением системы подогревателей, распределенных по поверхности амбара-накопителя, которая затем за счет создания в толще накопителя жидких каналов перетекает в приемники нефти, и затем откачивается насосами к береговым коммуникациям.

Разогрев и сбор разжиженной нефти с поверхности амбара-накопителя, осуществляется системой сбора указанного продукта. На рисунке 2, приводится расположение на поверхности накопителей по существующей в настоящее время технологии системы сбора амбарной нефти, а на рисунке 3 – новая схема распределения разработанных подогревателей. Согласно расчетов, по поверхности амбара-накопителя, непосредственно на уже разогретую Солнцем, толщу нефтяного слоя укладываются совмещенные между собой параллельными рядами, 5 подогревателей новой системы, которые отличаются не только большей тепловоспринимающей поверхностью по отношению к излучению Солнца, но и технологической гибкостью, за

счет возможности их поворота «вправо-влево» до 30°. Если сбор и транспортировка амбарной нефти будут сопряжены с приобретением готовых технических средств, и организацией режима их работы, при незначительных работах по адаптации, то второй этап полностью подлежит разработ-

ке, а технические средства изготовлению. Так, на рисунке а – система подогрева в 80-90-х г. Вместе с этим на рисунке б – показана технология использования технических средств на сегодняшний день, в – система подогревателей предлагаемая в настоящее время.

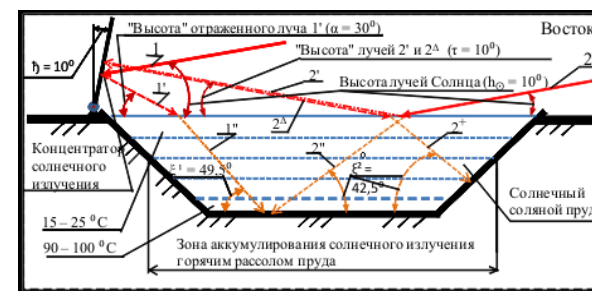
Схема размещения источников загрязнения



- 1 – Система амбаров-отстойников; 2 – Факел установки подготовки нефти;
- 3 – Система сбора нефти с поверхности амбара; 4 – Емкость объемом 200м<sup>3</sup>;
- 5 – Резервуарный парк; 6 – Теплохозяйство;

Рисунок 2.

Схема концентрации солнечной энергии в амбар-отстойник



- 1 – солнечный луч; 1' – направления движения солнечного луча 1 после отражения от концентратора и после вхождения в воду; 2 – солнечный луч; 2', 2Δ, 2+ – направления движения солнечного луча 2 после отражения от водной поверхности пруда, концентратора и после вхождения в воду; QUOTE – угол наклона прямых солнечных лучей (высота Солнца); QUOTE – угол наклона отраженных солнечных лучей (высота «отраженного» Солнца);
- ξ – угол наклона концентратора солнечной энергии; ξ – угол вхождения солнечных лучей в воду.

Рисунок 3.

Эффективность работы любой энергогенерирующей системы использующей солнечную энергию напрямую зависит от того применяется ли в её составе концентратор солнечной энергии. Проведенные исследования данных по инсоляции показывают, что прямое солнечное излучение (летом «продуктивное» с 8 – 9 ч до 15 – 16 ч) может являться основным, но не единственным источником поступления в частности в нефтяной амбар солнечной энергии.

Для малых отстойников нефтеотходов крайне важно использовать прямое солнечное излучение, отраженное от концентраторов – для увеличения поступления солнечного излучения в накопитель, за временными

границами, так называемой наибольшей дневной «продуктивности» Солнца.

Использование отраженного прямого солнечного излучения является мощным инструментом аккумуляции накопителем солнечной теплоты.

По данным интенсификации солнечного излучения в зависимости от угла падения инсоляции и высоты стояния Солнца, разработана, конструктивная схема концентратора солнечной энергии (рисунок 4), которая будет актуальна утром и вечером и для низких широт. Применение наклонного концентратора солнечного излучения (рис. 4) с избытком компенсирует низкую инсоляцию осенью и зимой в условиях Мангистауской области.

Конструктивная схема концентрирования солнечной энергии в технологический амбар-накопитель сливной парафинистой нефти за счет слежения за движением Солнца по небосводу

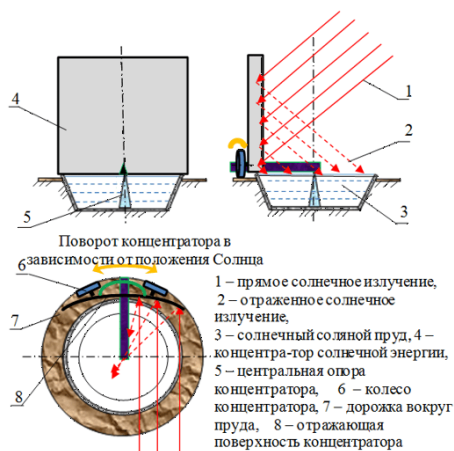


Рисунок 4.

Без учета того, что для малых прудов потери теплоты через дно и боковые стенки могут быть снижены надлежащей теплоизоляцией. Ранней весной и поздней осенью на вертикальную поверхность, ориентированную на юг в средней полосе при малой высоте Солнца приходит больше солнечной энергии чем на восточную и западную вертикальные поверхности.

Проведенные исследования по определению

оптимальных технологических параметров показали, что разработанные оптимальные технологические параметры процесса разогрева и улавливания испаряющихся легких фракций нефти с применением гелиосистемы, могут найти широкое внедрение на месторождениях нефтедобычи и предприятиях переработки нефти и нефтепродуктов и позволят улучшить качество утилизированной нефти.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутузов В.А., Лычагин А.А. Гелиоустановки горячего водоснабжения: расчеты, конструкции солнечных коллекторов, экономическая и энергетическая целесообразность: Электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы», №1 январь 2009г.
2. <http://www.freepatent.ru/patents/2165318>
3. Кенжетаяв Г.Ж., Акжигитова А.И., Мукашева А.Т. Оценка влияния ликвидации амбаров-накопителей на экологическую обстановку в районе работ. [http://www.rusnauka.com/30\\_NIEK\\_2011/Ecologia/2\\_96296.doc.htm](http://www.rusnauka.com/30_NIEK_2011/Ecologia/2_96296.doc.htm).

УДК 622.106.33

## СПОСОБ УЛАВЛИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИСПАРЯЮЩИХСЯ С ПОВЕРХНОСТИ ОТСТОЙНИКОВ НЕФТИ

Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА, А.Қ. АМИРГАЛИНА, Г.Ж. КЕНЖЕТАЕВ  
(г.Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

Нефть – это сложная смесь жидких углеводородов, в которых растворены газообразные и другие вещества. Во время процесса транспортировки и хранения нефти имеют место её потери. Основным источником потерь нефти и нефтепродуктов являются испарения из технологических емкостей-резервуаров (при отсутствии технических средств улавливания) и из земляных емкостей-накопителей. Это связано с несовершенством технических средств и технологических процессов при транспорте и хранении нефти. Следует отметить, что территории занятые под накопители разлитой аварийной нефти, которые отрицательно сказываются на экологии региона и значительно уменьшают добываемые топливные ресурсы, занимают до 15% на месторождениях.

Вредные выбросы углеводородов, с поверхности накопителей нефти ухудшают не только экологическую обстановку, они ухудшают и качества утилизированной нефти. В этой связи разработка высокоэффективной гелиотехнической системы гелиоразогрева с концентраторами солнечной энергии, обеспечивающей сбор качественной продукции за счет улавливания и сбора испаряющихся углеводородов при извлечении из амбаров-отстойников высокопарафинистой нефти актуальна.

До начала 60-х годов прошлого столетия исследованию и изучению процесса испаре-

ния нефти и нефтепродуктов из заглубленных резервуаров уделялось недостаточно внимания. Из известных в том времени исследований следует отметить экспериментальную работу по долговременным замерам температур и определению потерь от испарения моторных топлив при хранении в казематных полузаглубленных резервуарах. Эти исследования проведены в 1949-1951 годах учеными Бударовым И.И и Калайтаном Е.Н. Ими были выведены эмпирические формулы, которые позволили им приблизительно рассчитать амплитуду колебаний температуры газового пространства (ГП) и продукта. Но вместе с тем, в этих исследованиях не было уделено внимания изучению процесса испарения и насыщения ГП, поэтому механизм происходящих в ГП процессов остался невыясненным [1].

Первыми изучением данных вопросов начали заниматься такие ученые как Абузова Ф.Ф. и Черников В.И. в 1958 г., в Морквашах (Башкирия). Одна из первых публикаций, посвященная данной теме, и оценка количества испарившегося бензина относится к 1961 году. А монография профессора Н.Н. Константинова «Борьба с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов», открыла собой серию работ, исследований и диссертаций в этом направлении (последняя была защищена в 2003 г.). На протяжении более чем 50-ти лет происходило совершенствование

вание методов прогнозирования и количественного учета потерь бензинов от испарения при осуществлении сливо-наливных операций [2].

Известно, что именно в технологических схемах добычи, транспортировки и переработки нефти и нефтепродуктов хранение и перевалка относится к вредным и пожароопасным операциям, благодаря значительным выбросам паров легких углеводородов в атмосферу. При этом, главной причиной потерь нефтепродуктов, то есть бензинов, является резкое несоответствие между свойствами нефтепродуктов, конструкцией и оборудованием резервуаров. Общие потери нефтепродуктов распределяются следующим образом:

- при хранении 37,2%;
- при ж/д и автомобильных перевозках 27,2%,
- на магистральных трубопроводах – 29,4% [3].

Физика возникновения потерь показывает, что процесс испарения в резервуарах происходит при любой температуре, так как связан с тепловым движением молекул в приповерхностном слое. В герметичном резервуаре испарение происходит до тех пор, пока его газовое пространство не будет полностью насыщено углеводородами, и концентрация углеводородов в этом случае равна отношению давления насыщенного пара конденсата к давлению в газовом пространстве. В негерметичном резервуаре испарение происходит практически непрерывно, так как, часть паровоздушной смеси (ПВС) постоянно вытесняется в атмосферу за счет разности давлений в резервуаре и вне его, через имеющиеся отверстия, негерметичную арматуру. Другой вид потерь возникает при операциях хранения слива/отпуска топлива. Их можно разделить на следующие группы в зависимости от причин их вызывающих:

- *потери от насыщения* (так называемая первая стадия). Обусловлены насыщением паровоздушной смеси (ПВС) парами углеводородов. Происходят только при заполнении резервуара впервые после строительства или дегазации, либо когда газовое пространство резервуара не насыщено парами нефтепродукта из-за интенсивного опо-

рождения. Процесс насыщения ГП парами бензина замедлен во времени и оно (газовое пространство резервуара) остаётся ненасыщенным при опорожнении и простаивании резервуара.

- *потери от «больших дыханий» (БД)*: это потери обусловленные вытеснением ПВС (насыщенной как правило, парами бензина) из резервуара при его закачке (заполнении);

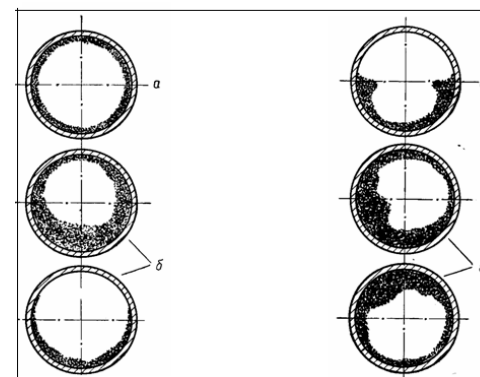
- *потери от «малых дыханий» (МД)*. Вызываются ежесуточными колебаниями температуры, барометрического (атмосферного) давления и парциального давления паров бензина в газовом пространстве (ГП) резервуара [4].

Сочетание высокой температурой застывания с высоким содержанием парафина в добываемой нефти, приводит к осложнениям в технологической системе. Это объясняется тем, что движение нефти с высоким содержанием парафина по трубам не подчиняется законам гидравлики: при сравнительно высокой температуре (29...32°C) она теряет подвижность, и для её транспортировки необходимы подогрев и поршневые насосы большой мощности.

На рисунке 1 приведены наиболее характерные параметры распределения парафиновых отложений по периметру трубопровода.

Непосредственно близко от скважины, парафиновые отложения распределяются по периметру трубопровода сравнительно равномерно (рисунок 1,а), а по мере удаления от скважины, распределение парафиновых отложений существенно меняется (рисунок 1,б). Основная масса отложений откладывается уже в нижней части трубопровода, в то время как в верхней части накапливается не большой слой, что незамедлительно приводит к ощутимому снижению диаметра трубы и для движения нефти требуется увеличение давления в трубопроводе. На рисунке 1,в показано распределение парафиновых отложений по периметру трубопровода для спокойного течения нефтяного потока, которое способствует повышенной парафинизации на участке 1 г. В этом случае уменьшение диаметра трубы более чем в два раза практически полностью ограничивает расход в насосно-компрессорных трубах, трубопроводах на технологических объектах, и в ко-

Характер распределения парафиновых отложений в трубах



- а – распределение парафинистых отложений по периметру трубопровода;
- б, в – распределение отложений в нижней части трубопровода;
- г – распределение отложений в трубопроводе при спокойном течении потока.

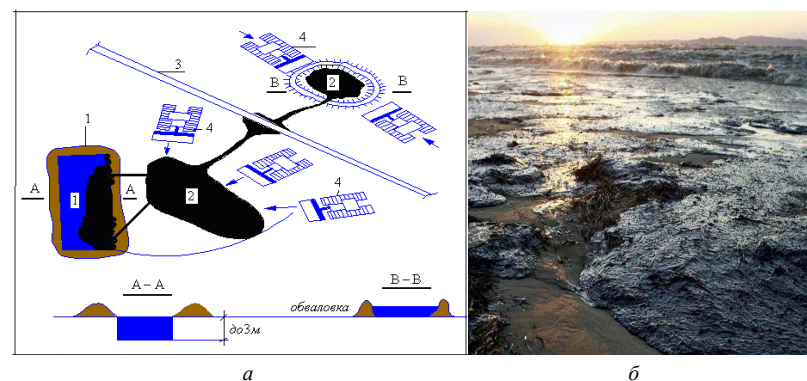
Рисунок 1.

нечном счете вся система оказывается заблокированной, что приводит к разрыву труб и разливам нефти.

Аварийный сброс нефти и ее локализация производится в «амбары», представля-

ющие собой обвалованные земляные котлованы, площадью 600-2500 м<sup>2</sup> и более (рисунок 2). На месторождении Узень (Казахстан, Мангистауская обл.) имеются 32 «амбара» размещенные на площади 1183 га.

Схема локализации и сброса разлитой аварийной нефти



- а – схема сбора разлитой нефти; б – фрагмент разлива нефти
- 1 – технологический амбар-отстойник; 2 – разлитая нефть; 3 – труба нефтепровода;
- 4 – транспорт для обваловки грунтом разлитой нефти;

Рисунок 2.

Имеющие место при аварийных разливах нефти, земляные амбары-накопители являются площадными наземными источниками выбросов. Выбросы вредных веществ из амбаров-накопителей, происходят в результате испарения углеводородов с поверхности нефти. Загрязнение атмосферного воздуха происходит, как из-за среднесуточных выбросов углеводородов, в период разогрева поверхности нефти, за счет солнечной радиации, так и вследствие максимальных залповых выбросов, происходящих при условии сброса в амбары-накопители свежих «порций» нефтепродуктов [5].

Система улавливания легких фракций одновременно решить две проблемы: сокращения потерь ценных углеводородов и охраны окружающей среды. В этом случае затраты на охрану окружающей среды многократно компенсируются и приносят прибыль не только от улучшенного состояния воздушного бассейна, но и от утилизации загрязняющего продукта – углеводородов. При этом углеводородов с применением этих систем сокращаются на 98%.

Применение системы УЛФ значительно

расширяет возможности увеличения прибыли на промыслах и НПЗ, поскольку на продажу направляются: терпящиеся ранее углеводороды из затрубного пространства скважин и попутный газ, пары нефти из резервуаров и аппаратов низкого и среднего давления, тяжелые компоненты газа, отбираемые при его осушке с применением гликолей, смеси углеводородов с сероводородом и углекислым газом (концевых и кислых газов на промыслах и НПЗ), углеводородная часть газа, закачиваемая в пласт при нагнетании горячего пара, пары нефти и ее продуктов при товарно-транспортных операциях на нефтебазах, заправочных станциях танкерном флоте.

Проблема улавливания углеводородов, испаряющихся с поверхности отстойников нефти, возникла не сейчас, а еще в 60-х годах прошлого века. До сих пор многие Казахстанские, Российские и Зарубежные ученые работают над этим и стараются найти наилучший способ для решения этой проблемы. Различные виды наших разработок, способов и методов, могут найти широкое внедрение на предприятиях нефтяной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулагин А.В., Коршак А.А. Анализ потерь бензинов из резервуаров автозаправочных станций // III Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция Н «Проблемы нефти и газа» (г. Уфа, 23 – 25 мая 2001 г.): Научные труды. – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2001. - С. 253-254.
2. <http://wwtec.ru/index.php?id=362>
3. Кулагин А.В., Коршак А.А. К расчету потерь нефти и нефтепродуктов из подземных емкостей // Трубопроводный транспорт нефти и газа: Материалы Всероссийской научно-техн. конференции. – Уфа: Изд-о УГНТУ, 2002 г. – С. 125 – 128.
4. Сальников А.В. Потери нефти и нефтепродуктов. Ухта 2012 г. – С. 7-9.
5. Кенжетаяв Г.Ж., Мукашева А.Т. Снижение экологической нагрузки в районах амбаров-накопителей. Научный журнал МОиН РК. Поиск. №1–2012. С. 83-88.