

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY
of IVANE JAVAKHISHVILI TBILISI STATE UNIVERSITY

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ГРУЗИИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. П.Г.МЕЛИКИШВИЛИ
ТБИЛИССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. Ив. ДЖАВАХИШВИЛИ

აკადემიკოს ლეონიდე მელიქაძის დაბადების 100 წლისთავისადმი
მიძღვნილი კონფერენცია ნავთობქიმიაში

შრომათა კრებული

Petrochemical conference dedicated to the 100 Anniversary
of Academician Leonid Melikadze

COLLECTION OF WORKS

Конференция по нефтехимии, посвященная
100-летию со дня рождения академика Л.Д.Меликадзе

СБОРНИК ТРУДОВ



1-2 ნოემბერი 2011 თბილისი, საქართველო
November 1-2 2011 TBILISI, GEORGIA
1-2 НОЯБРЯ 2011 ТБИЛИСИ, ГРУЗИЯ

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY
of IVANE JAVAKHISHVILI TBILISI STATE UNIVERSITY

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ГРУЗИИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. П.Г.МЕЛИКИШВИЛИ
ТБИЛИССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. Ив. ДЖАВАХИШВИЛИ



აკადემიკოს ლეონიდე მელიქაძის დაბადების 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი
კონფერენცია ნავთობქიმიაში

შრომათა კრებული

Petrochemical conference dedicated to the 100 Anniversary of Academician Leonid Melikadze

COLLECTION OF WORKS

Конференция по нефтехимии, посвященная
100-летию со дня рождения академика Л.Д.Меликадзе

СБОРНИК ТРУДОВ

1-2 ნოემბერი 2011 თბილისი, საქართველო

November 1-2 2011 TBILISI, GEORGIA

1-2 НОЯБРЯ 2011 ТБИЛИСИ, ГРУЗИЯ

შრომათა კრებული შედგენილია გამოჩენილი ქართველი ნავთობქიმიკოსის, აკადემიკოს ლეონიდე მელიქაძის დაბადების 100 წლისთავისადმი მიძღვნილ საერთაშორისო კონფერენციაზე ნავთობქიმიაში სხვადასხვა ქვეყნიდან წარმოდგენილი ნაშრომების საფუძველზე. აკადემიკოსი ლეონიდე მელიქაძე 45 წლის განმავლობაში ხელმძღვანელობდა პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიას.

რედაქტორები ვლადიმერ ციციშვილი, ინსტიტუტის დირექტორი
ნათელა ხეცურიანი, ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიის გამგე

შემდგენლები მანანა ბურჯანაძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი
ქეთევან ებრალიძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი
ესმა უშარაული, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ა.პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-68

Collection of Works has been edited on a base of contributions for International petrochemical conference dedicated to the 100 Anniversary of Leonid Melikadze, outstanding Georgian petrochemist, Member of Georgian Academy of Sciences. Academician Leonid Melikadze was Head of the Petrochemical Lab of the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry during 45 years.

Editors Vladimir Tsitsishvili, Director of the Institute
Natela Khetsuriani, Head of the Petrochemical Lab

Compilers Manana Burjanadze, Candidate of Chemical Sciences
Ketevan Ebralidze, Candidate of Chemical Sciences
Esma Usharauli, Candidate of Chemical Sciences

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 A.Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-68

Сборник трудов составлен на основе докладов, представленных из разных стран на международную конференцию по нефтехимии, посвященную 100-летию со дня рождения академика Леонида Давидовича Меликадзе, выдающегося грузинского нефтехимика. Академик Л.Д.Меликадзе на протяжении 45 лет был заведующим лабораторией химии нефти Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили.

Редакторы В.Г.Цицишвили, директор Института
Н.Т.Хецуриани, зав. лабораторией химии нефти

Составители М.Бурджанадзе, кандидат химических наук
К.Эбралидзе, кандидат химических наук
Э.Ушараули, кандидат химических наук

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-68

სარჩევი – CONTENTS – СОДЕРЖАНИЕ

ANZOR I. MIKAIA, CARLOS A. GONZALEZ. APPLICATION OF THE NIST/NIH/EPA MASS SPECTRAL LIBRARY TO PETROCHEMISTRY	5
<u>В.М.Фарзалиев</u> , Э.Р.Бабаев, П.Ш.Мамедова, Э.А.Зульфугаров. ВЫБОР АКТИВНЫХ ШТАММОВ-ДЕСТРУКТОРОВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА	13
<i>ნ.ხეცურიანი</i> , <i>ზ.მოლოდინაშვილი</i> , <i>გ.შავგულიძე</i> . საქართველოში ნავთობის მრეწველობის განვითარების პერსპექტივები	19
<i>გ.ხიტირი</i> . საქართველოს ნავთობების რაციონალური გამოყენება ტექნოლოგიური კლასიფიკაციის მიხედვით	26
<i>ნ.ნონიკაშვილი</i> , <i>ნ.წეროძე</i> , <i>ი.მიქაძე</i> , <i>მ.სტეფანიშვილი</i> , <i>მ.ჯაფარიძე</i> , <i>თ.უჩანეიშვილი</i> , <i>ა.დოლიძე</i> . არამეტალური ოქსანმარაგულირებელი დანამატები ნავთობური საწვავებისათვის	30
<u>М.М.Мовсумзаде</u> , <u>Н.А.Алиев</u> , <u>И.М.Эйвазова</u> . ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	34
<i>ნ.გელაშვილი</i> , <i>ზ.მოლოდინაშვილი</i> , <i>ნ.დობჭურიშვილი</i> , <i>ნ.მაისურაძე</i> , <i>ქ.პაპავა</i> , <i>ვ.შეროზია</i> . ნავთობით გაჯერებული ფოროვანი პოლიმერის დესორბციის პროცესის შესწავლა	40
<i>С.Р.Рафиева</i> , <i>Ф.А.Насиров</i> , <i>Г.Н.Гасанова</i> , <i>Е.И.Маркова</i> , <i>Н.Ф.Джанибеков</i> . «ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ» ДИТИОСИСТЕМЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА	45
<i>Э.Шахбазов</i> , <i>Ф.Велиев</i> . РАЗРАБОТКА НАНОБЕНТОНИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО РЕСУРСА АЗЕРБАЙДЖАНА	52
<i>Э.Шахбазов</i> , <i>Г.Гаджиев</i> , <i>С.Гаджиев</i> , <i>Х.Гусейнли</i> . ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЙ СУСПЕНЗИЙ НАНОБЕНТОНИТА	58
<i>Э.Шахбазов</i> , <i>Г.Гаджиев</i> , <i>Ф.Велиев</i> . ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ НАНОБЕНТОНИТОВЫХ СИСТЕМ	65
<i>Г.П.Цинцкалаძე</i> , <i>В.Г.Циციшвили</i> , <i>М.Н.Бурджанаძე</i> , <i>Т.Н.Корძახია</i> , <i>Т.В.Шарашениძე</i> . ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА	71
<i>Н.Мамулашвили</i> , <i>Т.Мамедова</i> , <i>Т.Хитаришвили</i> . ОСАЖДЕНИЕ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ	77
<i>თ.შაქარაშვილი</i> , <i>მანდლულაძე</i> , <i>ნ.კუციავა</i> , <i>ვ.ზოდელავა</i> . ნავთბენო-პარაფინული და ნავთბენო-არომატული ნახშირწყალბადების კონტაქტური-კატალიზური გარდაქმნა	80
<u>Е.И.Маркова</u> , <u>Н.Ф.Джанибеков</u> , <u>М.Х.Мамедов</u> , <u>С.Р.Рафиева</u> . АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ДИТИОФОСФАТЫ МЕТАЛЛОВ – ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ	84
<i>Э.А.Ушарули</i> , <i>Л.М.Кортава</i> , <i>Э.Н.Топурия</i> , <i>И.Дж. Мchedlishvili</i> . АРОМАТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОКИПЯЩЕЙ ЧАСТИ НЕФТИ	89

<i>Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, З.Гонглиашвили.</i>	ИССЛЕДОВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГРУЗИНСКИХ НЕФТЯХ	97
<i>В.Г.Цицишвили, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани.</i>	РАЗДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДНИХ И ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЯХ НЕФТЕЙ	105
<i>Э.А.Ушараули, Л.М.Кортава, И.Дж.Мчедlishვილი, К.Г.Годердзишвили.</i>	АРОМАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ	111
<i>И.К.Гозуадзе, Т.Д.Хитаршვილი, Н.Д.Мамулашვილი.</i>	ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛИПАРАФИНО-ВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ [АСПО], В СКВАЖИНАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «СУПСА» И СПОСОБЫ ЕГО УСТРАНЕНИЯ	116
<i>თ.გაბუნია, ქ.გოდერძიშვილი, ნ.ხეცურიანი, ზ.მოლოდინაშვილი.</i>	მიკროლემენტური სკამეტრის დასასინათება საქართველოს ნავთობებსა და ბიტუმიზში	120
<i>В.Г.Цицишვილი, Г.В.Цицишვილი, Н.Т.Хецуриани.</i>	ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ	124
<i>ჯ.იოსებბიძე, დ.ალადაშვილი, გ.აბრამიშვილი, ლ.ზურაბიშვილი, ა.ჩხეიძე, თ.აფაქიძე, მ.ხვედელიძე.</i>	ავტომობილების ეკოლოგიური ავადდება ახალი ტიპის ხახუნის მოდიფიკატორის გამოყენებით	130
<i>ლ.გვერდწითელი, თ.შარაშიძე, ი.ბაზღაძე, ჯ.გუგუშვილი, თ.მარგველაშვილი.</i>	ნავთობგადაამუშავებელი საწარმოს ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემის დამუშავება	135
<i>ლ.მახარაძე, კ.ხაჩატურიანი, მ.ბროკიშვილი.</i>	ადგილობრივი ნედლეულის საფუძველზე მიღებული სორბენტების გამოყენებით ნავთობით დაბინძურებული ობიექტების გაწმენდის შესაძლებლობა	141
<i>К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, М.О.Брокишвили.</i>	ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЛИТОВОГО И ДИАТОМИТОВОГО ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ	147
<i>ნ.ს.ბუაჩიძე, მ.ე.მჭედლიშვილი, ხ.ჩიქვილაძე, ლ.ნ.ინწკირველი, გ.ა.კუჭავა, ლ.უ.შავლიაშვილი.</i>	ნავთობდესტრუქტორი მიკროორბანიზმების როლი საქართველოს შავი ზღვის წყლების ბუნებრივი ორბანული ნაერთების დაშლაში	154
<i>ჯ.იოსებბიძე, ო.გელაშვილი, დ.ალადაშვილი, გ.აბრამიშვილი, ლ.ზურაბიშვილი, რ.თედორაძე, ნ.დიასამიძე.</i>	აირღიწმენის ეკოლოგიური ავადების შესაძლებლობის გამოკვლევა მისი სამუშაო ციკლის გათვალისწინებული მოდელის დამუშავებით	160
<i>ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, მ.ალელიშვილი, მ.ნიჟარაძე, ნ.მირძეველი.</i>	ნარჩენებით დაბინძურებულ ნიადაგზე ბუნებრივი ანალოგის შემოქმედების დადებითი ეფექტი	165
<i>ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, თ.დგებუაძე, ქ.ქორჩიაშვილი, ა.დოლიძე.</i>	ეკოლოგიური ავადების ეკოლოგიური მიზანმიმართულ მონიტორინგ-სამუშაო პროგრამების შემუშავება ბიოლოგიური პრინციპების საფუძველზე	168
<i>ო.ლომთაძე, ლ.ცხვედაძე, ა.დოლიძე, ნ.ლომთაძე.</i>	ვაზის მავნებლების საწინააღმდეგო ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი	174

APPLICATION OF THE NIST/NIH/EPA MASS SPECTRAL LIBRARY TO PETROCHEMISTRY

Anzor I. Mikaia and Carlos A. Gonzalez

*National Institute of Standards and Technology,
100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD 20899-8320, USA.*

The global production and consumption of oil and petrochemical products dictates the research interest in this field. According the US Energy administration (<http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips=US#pet>), the total oil production in the USA in 2011 was 10,107 thousand barrels per day with a net consumption of 18,835 thousand barrels per day. In addition to the clear economic and energetic aspects related to importance of the oil industry, its potential deleterious environmental impact must also be carefully considered. The total amount of the spilled oil in our planet is estimated to be about 37 billion barrels (Wantegal, 2011), while the world oil production in 2006 was only 30 billion barrels (Mundi, 2010), prompting scientists and governments around the world to start looking for a global assessment of the negative impacts of these spills in our environment and health. These economic and environmental reasons have prompted researchers to diligently study all aspects related to oil production and its derivatives.

Mass spectrometry (MS), in combination with various separation techniques is considered one of the most powerful instrumental methods for the study and analysis of chemicals at a molecular level due to its excellent sensitivity and ability to provide qualitative and quantitative information on the composition of complex mixtures.

The first use of the mass spectrometry approach in analytical chemistry goes back to 1913 when J.J. Thomson separated the ^{20}Ne and the ^{22}Ne isotopes and correctly identified the m/z 11 as a signal corresponding to a doubly charged ^{22}Ne particle. The first mass spectra of alkanes were recorded at the beginning of 1930th. However, it was not until 1947 when the first mass spectral data collection was published (API, Project 44) as a result of the American Petroleum Institute (API) fundamental research program that was established in 1925. This program was subsequently sub-divided in 1931 into two main areas: one on the occurrence and recovery of petroleum, and the other on its composition and properties.

It should be noted that MS instruments have been rapidly developing due mainly to the growing interest in the areas of petrochemistry, environmental chemistry, and bioscience. Nowadays, researches have access to a wide variety of ionization methods (as listed in Table 1). Separation of ions is achieved with the use of one or more types of mass analyzers such as magnetic sector analyzers, quadrupole analyzers, time-of-flight analyzers (with reflectron), orbitraps and ion-cyclotron resonance analyzers. The following systems are used for the sample introduction: direct probe (MS), gas chromatography (GC-MS), high speed gas chromatography (HSGC-MS), comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC-MS).

Interestingly, the smallest “shoe size” mass spectrometer and the biggest ICR-FT mass spectrometer (Fig. 1) are effectively used for petrochemical studies: the first one in oil spill research^[1], and the second in the determination of elemental composition of high molecular compounds in crude oil^[2]. In addition, the biggest mass spectrometer with a size as large as two story house has been used for the preparative separation of Uranium isotopes.

Among the methods discussed above, the oldest technique using electron ionization (EI) remains the most efficient and popular in petrochemical studies. The acquired spectra are highly reproducible, possess great structural information and provide standard data. This mass

spectrometry method is particularly suitable in combination with gas chromatography (GC-MS) as first tested in 1956 by Gohlke^[3].

Table 1. Ionization methods in mass spectrometry.

Ionization method	Reference
Electron ionization (EI)	Developed by W. Bleakney , Phys. Rev.1929, 34(1), 157-160. (1929)
Chemical Ionization (CI)	Developed by M.S.B. Munson, F.H. Field, J. Am. Chem. Soc., 88, 2621-2630. (1966)
Atmospheric Pressure Ionization (API) and Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)	D.I. Carroll et al, Anal. Chem. 47 (1975) 2369.
Atmospheric Pressure Photoionization (APPhI)	Developed by Igor' Revel'sky et al., USSR Patent, №1159412 (1985)
Electrospray Ionization (ESI)	Developed by M.L. Alexandrov, L.N. Gall, N.V. Krasnov, V.I.Nikolaev, V.A. Pavlenko and V.A. Shkurov, Bulletin Acad.Sci. USSR, 277, 379 (1984) and J.B. Fenn, M.Mann, C.K.Meng, S.F.Wong, C.M.Whitehouse, Science 246, 64 (1989).
Laser Desorption/Ionization and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI)	Last method developed by Karas M and Hillenkamp F , Anal. Chem. 60 (20): 2299 (1988) and Tanaka, K et al, Rapid Commun Mass Spectrom 2 (20), 151 (1988)
Field Ionization/Field Desorption (FI/FD)	Developed by H.D. Beckey (1969), Research/Development, 20(11), 26) (1988)
Fast Atom Bombardments (FAB)	Developed by M. Barber et al, Nature, 293, 270 (1981)
Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS)	K. Sakata, Kenichi, N. Yamada, R. Midorikawa, J.C. Wirfel, D.L. Potter, A.G.G. Martinez. Inductively coupled plasma mass spectrometer and method. United States Patent 6265717 B1, 07.24.2001

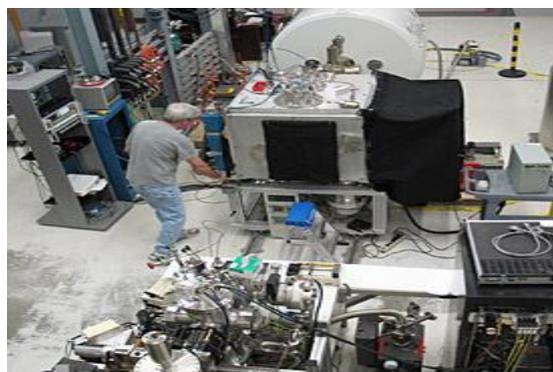


Figure 1. Photo of the 500 meter rated TETHYS mass spectrometer with shoe in foreground for rough scale reference^[1] (left) and an ICR 14.5 T system with resolving power 8,000,000 at mass 9,000 Da^[2](Right).

The popularity of mass spectrometric techniques can be rooted to their speed, sensitivity, specificity, and automation. The automation capabilities include automated data analysis as well as quality mass spectral libraries that can be of a great assistance for researchers involved in the identification and quantitation of chemicals. Presently there are 2 major MS databases in the market successfully employed in petrochemistry: the NIST/NIH/EPA mass spectral library (NIST Library)^[4], and the Wiley Registry of Mass Spectral Data^[5]. The high quality and reliability^[6] of the data, makes the NIST Library the “golden standard” among the MS spectral databases. The development of this library was prompted by the US Congress’ “Standard Reference Data Act” of

1968, which charged the Department of Commerce and NIST with the collection, compilation, critical evaluation, publication, and sale of standard reference data.

The 2011 release of the NIST Library includes spectra from both: the traditional GC-MS instruments, and the rapidly evolving tandem mass spectrometers. This library encompasses three classes of data: (a) a library of 243,893 electron ionization mass spectra for 212,961 unique compounds, (b) a gas chromatography retention index (GC-RI) database, containing 346,757 Kovats retention index values for 70,835 compounds covering both polar and non-polar columns, and (c) an MS-MS library consisting of 95,000 spectra of 12,568 precursor ions containing qtof and tandem quad collision cell and ion trap spectra. This report concentrates on mass spectral and GC-RI data. A large fraction of spectra in the EI library contains commercially available and synthetic compounds, many of them present in oil. Mass spectra and GC-RI of analytical derivatives of chemicals with functional groups can be successfully used for structure determination of products of petrochemical synthesis.

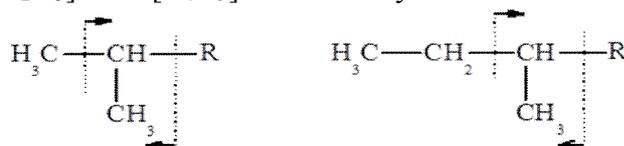
The library search systems include flexible tools for finding relevant information, enabling the location of sets of spectra with desired characteristics. They may include name, synonyms, formula, CAS Registry Number, chemical structure, mass spectral data contributor, and molecular weight. The search systems provide a “hit list” of compounds in a reference library whose spectra most closely match an experimentally acquired spectrum. Characteristic “signatures” that are specific to certain substructures of a compound in the EI mass spectra can be of a great help. Some of them will be discussed below. In addition, structure similarity search capabilities allow scientists to display a “hit list” of compounds with similar structures.

Table 2 shows number of spectra for some classes of organic molecules present in oil and in the 2011 release of the NIST Library. In addition, there are experimental and/or predicted GC-RI values for these compounds.

Table 2. Number of mass spectra for specific classes of compounds in NIST’11

Class of compounds	Number of spectra in NIST 11	1	2
		1	2
Aliphatic hydrocarbons C_nH_{2n+2}	475	Pentacyclic hydrocarbons C_nH_{2n-8}	28
Monocyclic hydrocarbons C_nH_{2n}	344	Aromatic hydrocarbons <i>Benzenes</i> C_nH_{2n-6}	471
<i>Cyclopentanes</i>	68	<i>Naphthalines</i> C_nH_{2n-12}	244
<i>Cyclohexanes</i>	171	<i>Anthracenes and phenanthrenes</i> C_nH_{2n-18}	49
Bicyclic hydrocarbons C_nH_{2n-2}	235	Naphtheno-aromatic hydrocarbons	50
<i>Decalines</i>	45	S-Containing compounds CHS	1490
<i>Bicycloalkanes</i>	154	<i>Mercaptanes aliphatic and alicyclic</i>	62
<i>Mono- and sesquiterpanes</i>	24	<i>Thiacyclanes mono- and bicyclic</i>	112
Tricyclic hydrocarbons C_nH_{2n-4}	154	<i>Thiophenes</i>	87
<i>Adamantanes</i>	28	<i>Benzo- and dibenzothiophenes</i>	35
<i>Tricycloalkanes</i>	139	N-Containing compounds	8451
<i>Sesquiterpanes and diterpanes</i>	15	CHN	
Tetracyclic hydrocarbons C_nH_{2n-6}	71	<i>Carbazoles</i>	36
<i>Steranes</i>	8	<i>Pyrroles</i>	29
<i>Tetracycloalkanes</i>	70	<i>Indoles</i>	40
<i>Triterpanes</i>	1	Phenols	111
		<i>Cycloalkanecarboxylic acids</i>	59

Mass spectra of n-alkanes are simple and identified in oil without difficulties^[7]. Structures of end groups of *iso*-alkanes can be determined easily: ions $[M-CH_3]^+$ and $[C_3H_7]^+$ ions for 2-methylalkanes, and ions $[M-C_2H_5]^+$ and $[C_4H_9]^+$ for 3-methylalkanes.



These types of end groups connected to cyclopentyl-, cyclohexyl- and other cyclanes, as well as to aromatic rings are successfully analyzed by GC-MS after special treatments^[8] such as adsorption chromatography and silica gel for aromatic hydrocarbons, molecular sieves for n-paraffins, as well as preparation complexes with carbamide and thiocarbamide for separation of branched alkanes and cyclanes. These preliminary separation methods allow qualitative and quantitative determination of hydrocarbons in fraction with boiling point up to 500°C.

The picture changes in the spectra of hydrocarbons with multiple branching, the competing processes of alpha-C-C cleavages toward branching take place and the most stable particles carry the charge. Good examples of this are the mass spectra of two relict hydrocarbons: pristane and phytane. It is accepted that their molecular structures do not undergo any changes, survive, and stay intact. They are presented in Figure 2.

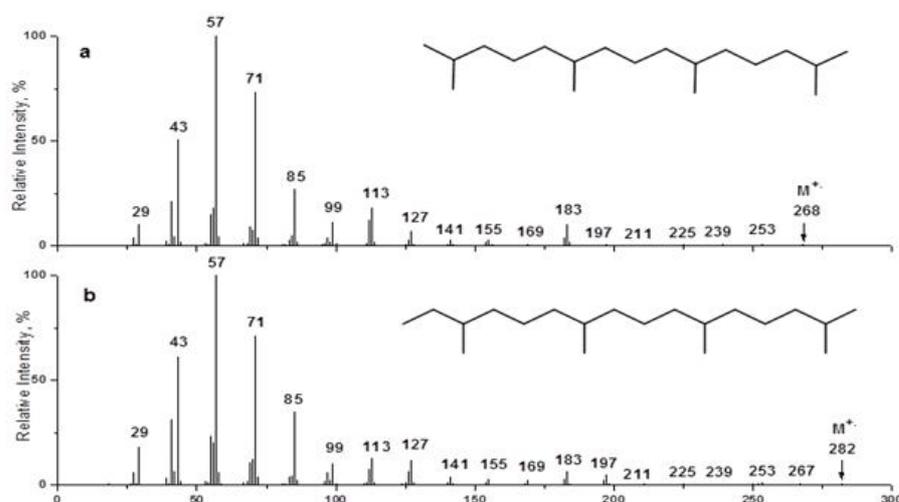
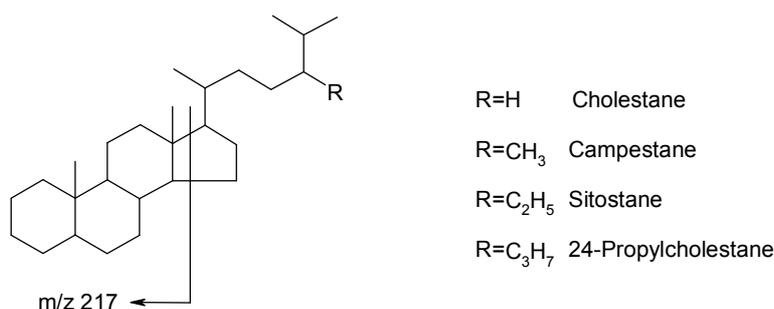


Figure 2. Mass spectra of pristane (a) and phytane (b)

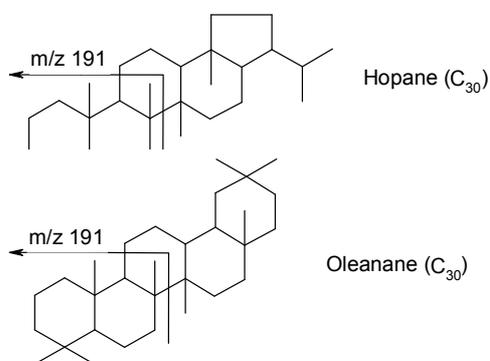
Another type of hydrocarbons that are considered oil biomarkers are: sesqui- and diterpanes, steranes, and hopanes. Their carbon skeleton is similar to biomolecules, losing functional groups through microbial degradation. The existing separation techniques do not allow registration of “pure” spectra of these compounds within complex mixtures. However, the Automated Mass Deconvolution and Identification System (AMDIS) can be of help for the identification of target compounds. AMDIS is a computer program for extraction of spectral features of individual components in GC-MS data files (<http://chemdata.nist.gov/>) by automated subtraction of background and peaks of neighboring compounds, and identifying them by matching these spectra against a reference library. It has been developed at NIST and it is available with the NIST Library (It is also available free of charge at <http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/>). Sometimes, a selective ion monitoring can be of a great help. Thus, steranes can be detected by monitoring an ion at m/z 217 (Figure 3). However selective reaction monitoring (formation of the m/z 217 ion from molecular ion) is preferable.



Carbon number	Precursor mass, m/z	Product mass. m/z
C ₂₄	330.3	217.2
C ₂₅	344.3	217.2
C ₂₆	358.4	217.2
C ₂₇	372.4	217.2
C ₂₈	386.4	217.2
C ₂₉	400.4	217.2
C ₃₀	414.4	217.2

Figure 3. Sterane biomarkers. Characteristic D-ring cleavage in steranes under electron ionization.

For tri- and penta-cyclic triterpanes, C-ring cleavage leads to specific ions with m/z 191, and therefore, selected reaction monitoring (from M⁺ to m/z 191) is preferable in these cases (Figure 4).



Carbon number	Precursor Mass, m/z	Product Mass, m/z
C ₂₈	384.3	191.2
C ₂₉	398.4	191.2
C ₃₀	412.4	191.2
C ₃₁	426.4	191.2
C ₃₂	440.4	191.2
C ₃₃	454.4	191.2

Figure 4. Triterpane biomarkers. Characteristic C-ring cleavage under electron ionization.

Figures 5a and 5b depict chromatograms of (a) methyl esters of hopane series acids (C₂₇-C₃₁, Peaks 21-30) along with methyl esters of alkanecarboxylic acids (C₁₁-C₂₀, Peaks 1-20)^[9], and (b) alkyl- and benzenecarbazoles^[10] present in the oil fraction with B.P. 320-500°C^[7].

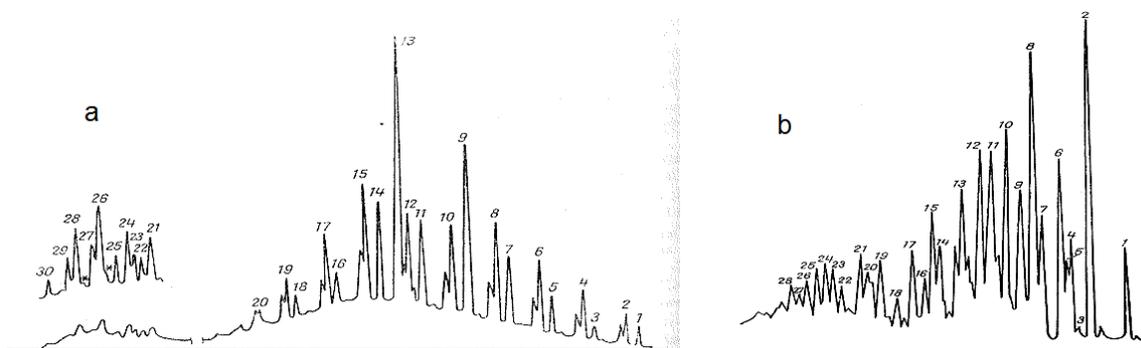


Figure 5. Chromatograms of (a) methyl esters of acids^[9] and (b) carbazoles^[10] present in the oil fraction with B.P. 320-500°C

GC-MS methods are very efficient in the structure determination for fractions boiling up to 500°C (Table 3). A better understanding of elemental compositions of individual molecular species

in vacuum residues and heavy vacuum residues became possible due to the development of ICR-FT method by A.G.Marshall and co-workers^[2,11].

Table 3. Oil refining products

Separation	Fraction
Atmospheric pressure distillation	Gasoline fraction (initial boiling point — 140°C) Naphtha fraction (140—180°C) Kerosene fraction (140—220°C; 180—240°C) Diesel fraction or light gas oil (220—350°C, 240—350°C) Residue : fuel oil (above 350 °C)
Vacuum distillation	Vacuum gas oil (350—500°C) Vacuum residue (tar) > 500 °C
Heavy vacuum residue	Resin (soluble in petroleum ether) Asphaltogenic acids (soluble in ethanol and aqueous alkali) Asphaltenes (soluble in benzene and toluene)

Figure 6 below illustrates the capability of the ICR-FT method by separating isobaric components to reach resolution slightly higher than the mass of an electron^[11].

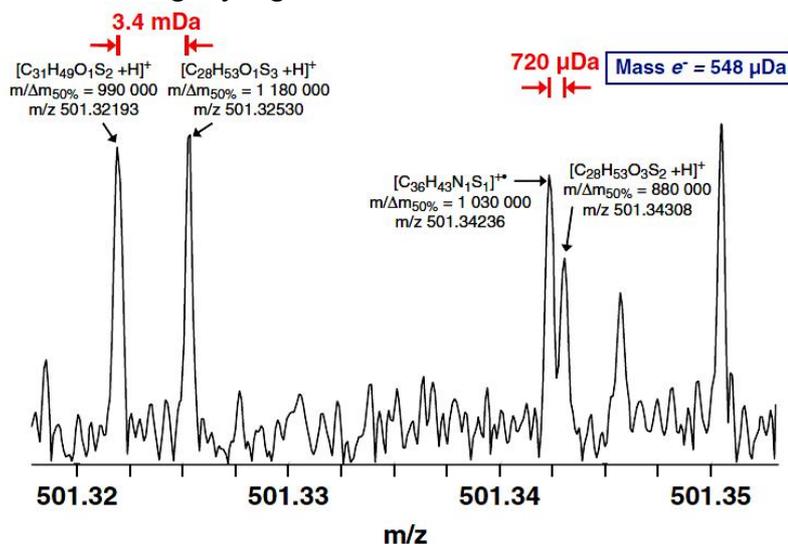


Figure 6. A doublet of a sulfur/nitrogen-and a sulfur/oxygen-containing compounds at a resolving power sufficient to distinguish overlapping peaks^[11].

A database has been generated at the National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University that includes over 100,000 components identified and collected from the distillates of over 50 crude oils covering a mass range of 200-1,200 Da. Correlation of these data with chemical properties including chemical structures will help in the analysis of heavy oils, residua, asphaltenes and other complex mixtures.

At this time GC-MS continues to be one of the most highly sensitive methods available for the qualitative and quantitative analysis of light fractions of oil and products of petrochemical synthesis. The use of automated de-convolution software expands the limits of GC-MS application, and the use of reliable mass spectral libraries remains highly relevant in oil research.

ஐந்திசுர்திசுர – REFERENCES – ஐந்திசுர்திசுர

1. R. Camilli, A.N. Duryea, *Environmental Science and Technology*, **2009**, *43*, N 12, 5014–5021); R. Camilli, A. Duryea, Characterizing marine hydrocarbons with *in-situ* mass spectrometry, http://www.who.edu/cms/files/Camilli_and_Duryea_47238.pdf
2. Ryan P. Rodgers, Amy M. McKenna, *Analytical Chemistry*, 2011, *83*, 4665-4687; <http://www.magnet.fsu.edu/usershub/scientificdivisions/icr/facilities.html>
3. R.S. Gohlke, *Analytical Chemistry*, Vol. 31, 1959, 535-541
4. NIST/NIH/EPA mass spectral library, Standard reference database 1A, NIST 2011, Standard reference data program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA.
5. Wiley Registry of Mass Spectral Data, 9th edition, by F.W. McLafferty, Wiley, 2009.
6. P. Ausloos, C.L. Clinton, S.G. Lias, A.I. Mikaya, S.E. Stein, D.V. Tchekhovskoi, O.D. Sparkman, V. Zaikin, Damo Zhu, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1999, Vol. 10, p. 287-299.
7. N.S. Wulfson, V.G. Zaikin, A.I. Mikaia. *Mass spectrometry of organic compounds*, Moscow, Khimiya, 1986, 312p.
8. E.K. Kurashova, I.A. Musaev, M.B. Smirnov, R.N. Simanyuk, A.I. Mikaia, A.V. Ivanov, P.I. Sanin. *Petrol. Chem. USSR*, 1989, Vol. 29, p. 206-220.
9. Y.B. Frolov, N.A. Vanyukova, A.I. Mikaia, P.I. Sanin. *Petrol. Chem. USSR*, 1985, Vol. 25, p. 116-125.
10. Y.B. Frolov, N.A. Vanyukova, Y.I. Markova, A.I. Mikaia, P.I. Sanin. *Petrol. Chem. USSR*, 1985, Vol. 25, p. 39-45.
11. C.S. Hsu, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.M. McKenna, A.G. Marshall, *J. Mass Spectrom.*, 2011, Vol. 46, 337-343.

APPLICATION OF THE NIST/NIH/EPA MASS SPECTRAL LIBRARY TO PETROCHEMISTRY

ANZOR I. MIKAIA and CARLOS A. GONZALEZ

*National Institute of Standards and Technology,
100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD 20899-8320, USA*

SUMMARY

The present report describes possible approaches to application of the NIST/NIH/EPA mass spectral library for qualitative and quantitative determination of composition of oils and petrochemical products. Extensively used ionization methods as well as ion analyzers and systems for sample introduction into a mass spectrometer are given. The reliability and reproducibility of electron ionization mass spectra are underlined. The dependability of the standard reference data included in the NIST/NIH/EPA library is discussed. The abilities and limitations of the combination of gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) are examined. Number of mass spectra of various classes of organic compounds that can be used for automatic identification of oil constituents and petrochemical products is given. The use of Kovach Indexes in identification process is debated. Examples of identification of various hydrocarbons (alkanes, mono-, bi- and tricycloalkanes, tetracyclic steranes, pentacyclic triterpanes) and some heteroatomic compounds are presented.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЙ БИБЛИОТЕКИ NIST/NIH/EPA В НЕФТЕХИМИИ

Анзор И. Микая и Карлос А. Гонзалес
*Национальный Институт Стандартов и Технологии,
100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD 20899-8320, USA*

РЕЗЮМЕ

Данное сообщение рассматривает возможные подходы к применению масс-спектральной библиотеки NIST/NIH/EPA для качественного и количественного определения состава нефтей и нефтепродуктов. Приведены интенсивно используемые методы ионизации, а также анализаторы ионов и системы для ввода образцов в масс-спектрометр. Подчеркнута надежность и воспроизводимость масс-спектров электронной ионизации. Обсуждена достоверность стандартных справочных данных, включенных в библиотеку NIST/NIH/EPA. Очерчены возможности и ограничения комбинации газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС). Приведено количество масс-спектров различных классов органических соединений, которые могут быть использованы для автоматической идентификации компонентов нефтей и нефтехимических продуктов. Рассмотрено использование индексов Ковача в процессе идентификации. Представлены примеры идентификации различных углеводородов (алканы, моно-, би- и трициклоалканы, тетрациклические стераны, пентациклические тритерпаны) и некоторых гетероатомных соединений.

NIST/NIH/EPA მასს-სპექტრალური ბიბლიოთეკის გამოყენება ნავთობქიმიისში

ანზორ ი. მიქაია, კარლოს ა. გონზალესი
*სტანდარტებისა და ტექნოლოგიის ეროვნული ინსტიტუტი,
100 Bureau Drive, Gaithersburg, MD 20899-8320, USA*

რეზიუმე

აღნიშნულ მოხსენებაში განხილულია ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის მასს-სპექტრალური NIST/NIH/EPA ბიბლიოთეკის გამოყენების შესაძლებლობა. მოყვანილია იონიზაციის ინტენსიურად გამოყენებული მეთოდები, აგრეთვე იონების ანალიზატორები და მასს-სპექტრომეტრში ნიმუშების შეყვანის სისტემები. ხაზგასმულია ელექტრონული იონიზაციის მასს-სპექტრების საიმედოობა და განმეორებითობა. განხილულია NIST/NIH/EPA ბიბლიოთეკაში შეტანილი სტანდარტული საცნობარო მონაცემების სანდოობა. მონახაზის სახით მოყვანილია აირადი ქრომატოგრაფიისა და მასს-სპექტრომეტრიის კომბინაციის შესაძლებლობები და შეზღუდვები. მოყვანილია მასს-სპექტრები სხვადასხვა კლასის ორგანულ ნაერთებისა, რომლებიც შეიძლება გამოყენებული იყოს ნავთობის კომპონენტებისა და ნავთობპროდუქტების ავტომატური იდენტიფიკაციისთვის. განხილულია იდენტიფიკაციის პროცესში კოვჩის ინდექსების გამოყენების საკითხი. წარმოდგენილია სხვადასხვა ნახშირწყალბადების (ალკანების, მონო-, ბი- და ტრიციკლანების, ტეტრაციკლური სტერანების, პენტაციკლური ტრიტერპანების) და ზოგიერთი ჰეტეროატომური ნაერთის იდენტიფიკაციის მაგალითები.

ВЫБОР АКТИВНЫХ ШТАММОВ-ДЕСТРУКТОРОВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

В.М.Фарзалиев, Э.Р.Бабаев, П.Ш.Мамедова, Э.А.Зульфугаров

*Институт химии присадок им. акад.А.М.Кулиева НАН Азербайджана
370000, Баку, Бейюкиорское шоссе, кв. 2062
E-mail: aki05@mail.ru*

Изучена деструктивная активность углеводородокисляющих бактерий, выделенных из почв, длительное время загрязненных нефтью территории Апшеронского полуострова, а также тестированных штаммов: (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolum*, *Rhodococcus luteus*, *Rhodococcus erythopolis*) из рабочей коллекции лаборатории Института химии присадок НАНА. Выявлено, что исследованные культуры различаются по активности потребления нефти и ее компонентов. Максимальная степень деструкции нефтезагрязнений и их фракций наблюдалась у выделенных из нефтезагрязненных почв микроорганизмов-деструкторов: А5 и А8, степень деструкции которых составляла 58 и 50 % соответственно, а так-же *Pseudomonas fluorescens* (52 %). Ассоциации, состоящие из 2-х штаммов-деструкторов, в частности, сообщество микроорганизмов (А3 + А5), а также (*Pseudomonas fluorescens* + *Rhodococcus erythopolis*) разлагали нефтезагрязнения наиболее эффективно (степень деструкции 65 и 64 % соответственно). Изученные штаммы могут быть использованы для создания биопрепаратов и их дальнейшего применения при биоремедиации почв от нефтезагрязнений.

Развитие нефтегазодобывающей промышленности сопровождается попаданием в природную среду в больших количествах углеводородов, что ведет к загрязнению морских акваторий, земель, рыбохозяйственных водоемов. В результате аварий на предприятиях нефтехимической промышленности вредные и токсические вещества в опасных для жизни концентрациях попадают в почву, атмосферу и воду. Биодegradация углеводородов природными популяциями представляет собой один из основных природных механизмов самоочищения окружающей среды, и интенсивность этого процесса зависит от обилия микроорганизмов – биодеструкторов загрязняющих веществ. Однако, скорость процессов самоочищения чрезвычайно мала, часто на это требуются десятки лет.

В настоящее время существует большое количество методов, позволяющих снизить концентрацию загрязнителя в окружающей среде, но наиболее перспективны – микробиологические, основанные на интродукции активных углеводородокисляющих микроорганизмов в загрязненную среду [1]. Из литературных источников следует, что для повышения эффективности биодegradации целесообразно использовать смешанные культуры, состоящие из двух и более микроорганизмов [2].

Цель работы – анализ активности отдельных штаммов микроорганизмов и их сочетаний в отношении разложения нефтезагрязнений в жидких средах для отбора наиболее перспективных микробных ассоциаций, способных к эффективной биодegradации почв, загрязненных нефтепродуктами.

Для исследований были отобраны образцы нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова. Пробы почв отбирались в местах постоянного загрязнения нефтью, представляли собой песчаную почву темного цвета со специфическим запахом нефти. Перед проведением микробиологических и химических анализов нефтезагрязненные почвы гомогенизировали во избежание получения случайных результатов.

Объектом исследований служили штаммы микроорганизмов из рабочей кол-лекции лаборатории ИХП НАНА: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas*

aeruginosa, *Rhodococcus luteus*, *Rhodococcus erythropolis*, а также культуры (А3, А5 и А8), выделенные и отселектированные из нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова и способные к биотрансформированию нефтепродуктов.

Экстракцию нефти из почвы осуществляли в аппарате Сокслета горячим гексаном. Осаждение асфальтенов из экстрактов нефти проводили 40-кратным по объему количеством петролейного эфира с температурой кипения 40-70°C. Далее методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагели фирмы «Chemorol» 40/100 мкм (Чехия) проводили разделение исследуемой нефти на фракции. В качестве элюента использовали: гексан, бензол, смесь спирт-бензол (1:1).

Культивирование микроорганизмов проводили в жидкой питательной среде состава (г/л): $KH_2PO_4 - 0,5$; $K_2HPO_4 - 0,5$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,3$; $FeCl_3 - 0,01$; $CaCl_2 - 0,1$; $NaNO_3 - 2,5$. В качестве единственного источника углерода вносили 1 % (по объему) нефти или ее фракции. Культивирование микроорганизмов проводили в колбах Эрлен-мейера, содержащих 100 мл питательной среды в течение 10 суток при температуре 28°C на круговой качалке со скоростью 160 об/мин. Инокулирование колб с нефтепродуктами проводили суспензией клеток микроорганизмов (4 %). Критерием оптимизации служили: степень деструктивной активности и величина накапливаемой сухой биомассы. Концентрацию бактериальной биомассы определяли весовым методом после неоднократной промывки ее гексаном и сушки до постоянного веса. В качестве контроля использовали колбы со средой и нефтепродуктами без инокуляции микроорганизмами.

Выбор активного микроорганизма – деструктора углеводородных загрязнений осуществлялся по таким критериям, как высокая нефтеокисляющая активность, совместимость с почвенной микрофлорой. Выбранные перспективные штаммы должны дополнять друг друга по способности к биодegradации различных групп нефтяных углеводородов. Кроме того, управление процессами биодegradации нефтезагрязнений должно быть направлено, прежде всего на активизацию микробных сообществ и создание оптимальных условий их существования.

Способность усваивать углеводороды нефти присуща микроорганизмам, представленным различными систематическими группами. К ним относятся всевозможные виды микромицетов, дрожжей и бактерий. Они характеризуются способностью к усвоению широкого спектра углеводородов, включая и ароматические, обладают высокой скоростью роста и, следовательно, представляют практический интерес как возможный микробный компонент препаратов для очистки почв от нефтяных загрязнений.

В [3] описаны исследования проведенные с целью оптимизации составов питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida*.

Из нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова, в результате целенаправленного скрининга изолятов, способных расти на средах, содержащих в качестве единственного источника углерода нефть и нефтепродукты, отобрали три (А3, А5 и А8) наиболее активных почвенных микроорганизмов. В работе также исследованы тестированные штаммы рода *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Mycobacterium*, ранее выделенные из нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова.

С целью выявления рациональных составов питательных сред для культивирования тестированных микроорганизмов были изучены следующие составы (г/л):

Среда I: $KH_2PO_4 - 0,7$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,8$; $NH_4H_2PO_4 - 1,5$; $NaCl - 0,7$; вода – 1000 мл.

Среда II: $K_2HPO_4 - 0,5$; $KH_2PO_4 - 0,5$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,3$; $FeCl_3 - 0,1$; $KNO_3 - 0,1$; $NaNO_3 - 2,5$; $NaCl - 0,1$, вода – 1000 мл.

Среда III: $KH_2PO_4 - 0,5$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,5$; $FeSO_4 - 0,01$; $NH_4Cl - 0,1$; $KNO_3 - 1,0$; $NaCl - 0,2$; вода – 1000 мл.

Таблица 1. Подбор рациональных составов питательных сред

Среда	Культура	Степень деструкции	Вес биомассы, мг
I	<i>Mycobacterium</i>	16	100
II	---“”---	18	150
III	---“”---	14	75
I	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	46	140
II	---“”---	52	230
II	---“”---	50	230
I	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	42	150
II	---“”---	48	260
II	---“”---	46	200

По данным табл. 1 следует, что из исследуемых культур наиболее подходящей является среда II.

Проведены работы по определению деструктивной активности исследуемых культур по отношению к углеводородным фракциям, полученным адсорбционным разделением нефти, выделенной из нефтезагрязненных почв Апшеронского полу-острова (табл.2).

Исследованные культуры микроорганизмов имеют различную активность в отношении нефтезагрязнений и отдельных ее фракций. Максимальная степень деструкции достигает у отселектированной культуры А5 – 58 %. Близкими по активности являются *Pseudomonas fluorescens* – 52 % и культура А8 – 50 %. Очень пассивной по отношению к нефтепродуктам оказалась культура *Mycobacterium lacticolum* (18 %).

Таблица 2. Исследование деструктивной активности микроорганизмов

Культура	Нефтезагрязнения		Гексановая фракция		Бензольная фракция	
	Степень деструкции, %	Вес сухой биомассы, мг	Степень деструкции, %	Вес сухой биомассы, мг	Степень деструкции, %	Вес сухой биомассы, мг
A3	43	150	37	120	12	56
A5	58	246	42	170	22	80
A8	50	240	38	160	24	120
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	52	230	36	158	23	110
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	42	160	32	110	15	100
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	48	200	33,2	150	18,6	75
<i>Rhodococcus luteus</i>	36	140	28	120	13,7	60
<i>Mycobacterium lacticolum</i>	18	10	15	10	7,0	48
A5 + A8	33	130	27	110	12	50
A3 + A5	65	250	37	160	22	150
<i>Pseudomonas fluorescens</i> + <i>Rhodococcus erythropolis</i>	64	240	40	160	20	140
A5 + <i>Pseudomonas fluorescens</i>	63	250	42	170	23	160

Известно, что смолистые фракции являются наиболее труднодоступными субстратами для биодеструкции. Утилизация бензольных смол наиболее активно

происходила при культивировании культур А8 – 24 %, *Pseudomonas fluorescens* – 23 %, несколько ниже у А5 – 22 % и *Rhodococcus erythopolis* – 18,6 %. Очень пассивной по отношению к бензолной фракции оказались культура *Mycobacterium* (7,5 %).

Активность вышеприведенных микроорганизмов объясняется толерантностью культур данного рода по отношению к нефтезагрязнениям.

Сложный химический состав нефти ставит перед необходимостью использование ассоциаций из двух и более штаммов – деструкторов, каждый из которых деградирует определенные углеводороды нефти. Создание эффективной ассоциации предполагает не только наличие активных штаммов-деструкторов, но и изучение вопросов их совместимости в составе ассоциации.

Среди исследованных ассоциаций, состоящих из 2-х штаммов наиболее эффективными деструкторами нефти оказались ассоциации бактерий (А3 + А5) – 65 % и (*Pseudomonas fluorescens* + *Rhodococcus erythopolis*) – 63 %. Однако, ассоциация бактерий (А5 + А8) пассивна по отношению к нефти (степень деструкции 33 %). Очевидно, замена бактерий А3 на А8 резко снижает эффективность ассоциации от 65 % до 33 %. Возможно тут имеет место явление антагонизма.

Полученные данные подтверждают, что в случаях живых организмов свойства целого (ассоциация) не являются простым сложением отдельных единиц (каждого штамма). Кроме того, при создании искусственных ассоциаций нефтедеструкторов необходимо учитывать как экологические, так и трофические (пищевые) свойства каждого штамма. Учитывая результаты исследований ассоциации микроорганизмов-деструкторов (*Pseudomonas fluorescens* + *Rhodococcus erythopolis*) и (А3 + А5) могут быть рекомендованы для применения в составах препаратов в процессах биоремедиации нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова.

В условиях лабораторного эксперимента проведено наблюдение за процессом биодегradации нефтезагрязнений в почве ассоциацией микроорганизмов в комплексе с компонентами, улучшающими условия рекультивации.

Отобранные смеси наиболее активных штаммов микроорганизмов, выделенных из нефтезагрязненных почв, изучались отдельно и в сочетании с компонентами, обогащающими почву питательными веществами (навоз, минеральные соли в составе питательных сред) и создающими в почве хорошую аэрацию – доступ воздуха к микроорганизмам, а также способных их адсорбировать (злаковые отруби, древесные опилки).

Способность штаммов к деградации определяется как степенью активности соответствующих ферментов, так и числом клеток микроорганизмов, осуществляющих этот процесс. Известно, что активность микроорганизмов способна повышаться в иммобилизованном (адсорбированном) состоянии. Закрепление нитродуцированных клеток путем адсорбции на поверхности почвенных частиц или частиц адсорбента способствует предотвращению вымывания клеток препарата по почвенному профилю, а также вытеснению их местной флорой. Адсорбент способен также улучшить условия аэрации почвы.

Наблюдение за процессом очистки почв в лабораторных условиях были начаты с анализа физико-химических свойств почв и определения численности почвенных микроорганизмов.

Общеизвестно, что при разработке технологических карт ремедиации следует учитывать тот факт, что скорость деструкции нефти при использовании биопрепаратов может постепенно снижаться при одновременном понижении численности углеводородокисляющих бактерий. В связи с этим может возникнуть потребность в поиске изменений в методике применения углеводородокисляющего микробного препарата, которые позволили бы поддерживать активность процесса деструкции на нужном уровне.

Фитотоксичность почв определяли путем проращивания зерен пшеницы. Степень фитотоксичности почв оценивали по состоянию числа проросших и непроросших зерен пшеницы. Продолжительность эксперимента составила 30 суток. Результаты экспериментов сведены в табл.3. Там же помещены данные по изменению численности микроорганизмов, через 30, 60 и 150 суток после начала эксперимента.

Таблица 3. Результаты исследований образцов нефтезагрязненных почв

Варианты опытов	Фитотоксичность почв				Численность микроорганизмов в почве			
	Кол-во посеянных семян	Кол-во проросших семян	Рост стеблей, см	Рост корней, см	Количество бактерий, клеток/г			
					7 суток	30 суток	60 суток	150 суток
Незагрязненная почва (НП) – контроль	10,0	10,0	15,8	8,2	$16 \cdot 10^7$	$56 \cdot 10^7$	$92 \cdot 10^7$	$86 \cdot 10^7$
Нефтезагрязненная почва (НЗП) – контроль	10,0	6,0	5,2	1,2	$25 \cdot 10^5$	$29 \cdot 10^5$	$33 \cdot 10^5$	$27 \cdot 10^5$
НП + <i>Pseudomonas fluorescens</i> + <i>Rhodococcus erythropolis</i> (Pse + Rho)	10,0	7,0	6,2	1,7	$35 \cdot 10^6$	$56 \cdot 10^7$	$61 \cdot 10^7$	$54 \cdot 10^6$
НЗП + (Pse + Rho) + культуральная жидкость	10,0	7,0	7,2	2,0	$42 \cdot 10^7$	$77 \cdot 10^8$	$64 \cdot 10^8$	$24 \cdot 10^7$
НЗП + (Pse + Rho) + отруби	10,0	9,0	8,4	2,2	$57 \cdot 10^7$	$85 \cdot 10^8$	$78 \cdot 10^8$	$82 \cdot 10^6$
НЗП + (Pse + Rho) + навоз	10,0	10,0	8,0	3,3	$38 \cdot 10^8$	$98 \cdot 10^8$	$86 \cdot 10^8$	$51 \cdot 10^7$
НЗП+(Pse+Rho)+навоз+отруби+культуральная жидк.	10,0	10,0	12,0	4,2	$47 \cdot 10^8$	$62 \cdot 10^8$	$78 \cdot 10^8$	$93 \cdot 10^7$

Для экспериментов были отобраны образцы нефтезагрязненных почв, содержащих в 100 г почвы 8,3 г (8,3 %) нефтепродуктов. Для работ брали по 500 г нефтезагрязненных почв и в качестве контроля – отобранную с того же месторождения незагрязненную почву (контроль). В качестве микроорганизмов-деструкторов нефтепродуктов изучали ассоциацию бактерий (*Pseudomonas fluorescens* + *Rhodococcus erythropolis*). В почву они добавлялись в виде суспензий в воде (5 мл). В качестве добавок были использованы: органические удобрения – навоз (2 г), адсорбент-мелиорант – злаковые отруби (2 г).

Изучение фитотоксичности образцов почв показало, что использование в составе препаратов добавок (навоз, отруби) улучшает качество почв, способствует лучшей всхожести. Следует отметить, что хорошие результаты получены при инокулировании ассоциаций бактерий вместе с их культуральной жидкостью, в которой имеются продукты метаболизма.

Остаточное содержание нефтепродуктов в почве определяли весовым методом после экстракции углеводов из навески почвы горячим гексаном в аппарате Сокслета. Убыль нефтепродуктов составила через 30 дней – 12,7 %.

Из табл.3 следует, что наибольшее увеличение количества углеводородокисляющих микроорганизмов наблюдается через 30 суток (в пределах 30-60 суток) после начала эксперимента. После 60 суток имеется место небольшой спад их численности.

Из литературных источников известно, что численность вносимых микроорганизмов должна быть не ниже $5 \cdot 10^6$ кл/г почвы для обеспечения достаточного воспроизводства микробной популяции и сохранения естественного микробиоценоза характерного для данного региона. Наилучшие результаты получены при испытании 2-х компонентной ассоциации культур (*Pseudomonas fluorescens* + *Rhodococcus erythropolis*) в сочетании с отрубями и навозом. Очевидно, присутствие отрубей обеспечивает лучшую аэрацию почв,

т.е. облегчает доступ кислорода к микроорганизмам и, будучи адсорбентом, препятствует их вымыванию. Навоз же является органическим питанием для них.

Следует отметить, что интродуцированные бактерии принадлежат к тому же виду, что и аборигенные, но отличаются высокой углеводородоксилирующей активностью. Увеличение численности и активности бактерий приводит к значительному повышению эффективности биodeградации углеводородов.

Из проведенных исследований следует, что выделенные из нефтезагрязненных почв различных территорий Апшеронского полуострова и отобраные активные микроорганизмы – деструкторы нефти могут служить основой для создания эффективных биопрепаратов, с целью использования их в процессах биоремедиации загрязненных почв.

ՏՈՒՅՈՒՄՆԵՐ – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Шкидченко А.Н., Кошелева И.А., Филатов А.Т. и др. Тезисы докладов конференции «Экобиотехнология: борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды». Пушино. Изд-во НЦБИ РАН, 2001, с 31-33.
2. П.Ш.Мамедова, В.М.Фарзалиев, Э.Р.Бабаев, С.А.Султанова, Б.М.Аминова. «Анализ активности отдельных штаммов-деструкторов нефтепродуктов и их ассоциаций для очистки нефтезагрязненных почв». Баку, «Процессы нефтехимии и нефтепереработки», 2008 г. № 3-4 (35-36), с.229-231.
3. Э.Р.Бабаев, М.Э.Мовсумзаде, П.Ш.Мамедова, Д.М.Кулиева, Ф.М.Велиева. «Оптимизация состава питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida*». М.: «Нефтепереработка и нефтехимия», 2010, № 10, 46-51.

SELECTION OF THE ACTIVE STRAINS-DESTRUCTORS OF PETROPOLLUTION OF THE ABSHERON PENINSULA SOIL

V.M.Farzaliev, E.R.Babaev, P.Sh.Mamedova, E.A.Zulfugarov
A.M.Kuliev Institute of Chemistry of Additives, ANAS

SUMMARY

Studied Payload hydrocarbon-oxidizing bacteria isolated from soil contaminated with oil long-Tew Absheron Peninsula and tested strains: (*Pseudomonas fluoresces*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolum*, *Rhodococcus luteus*, *Rhodococcus erythopolis*) of the Working Collection Laboratory, Institute chemical additives ANAS. Revealed that the studied cultures differ in activity in oil consumption and its components. The maximum degree of destructiveness-tion of oil pollution and their fractions was observed in isolated from contaminated soil microorganisms-destructors: A5 and A8, the degree of degradation which was 58 and 50%, respectively, as well as *Pseudomonas fluoresces* (52%). Association, consisting of 2 strains of destructor, in particular, the community of microorganisms (A3 + A5) and (*Pseudomonas fluoresces* + *Rhodococcus erythopolis*) decomposed oil pollution more effectively (the degree of destruction of 65 and 64% respectively).

The studied strains can be used to create biopreparatov and their further use in the bioremediation of soils from petroleum tezagryazneny.

საქართველოში ნავთობის მრეწველობის განვითარების პერსპექტივა

ნათელა ხეცურიანი, ზაზა მოლოდინაშვილი, გოჩა შავგულიძე

*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
საქართველოს ნავთობქიმიკოსთა ასოციაცია*

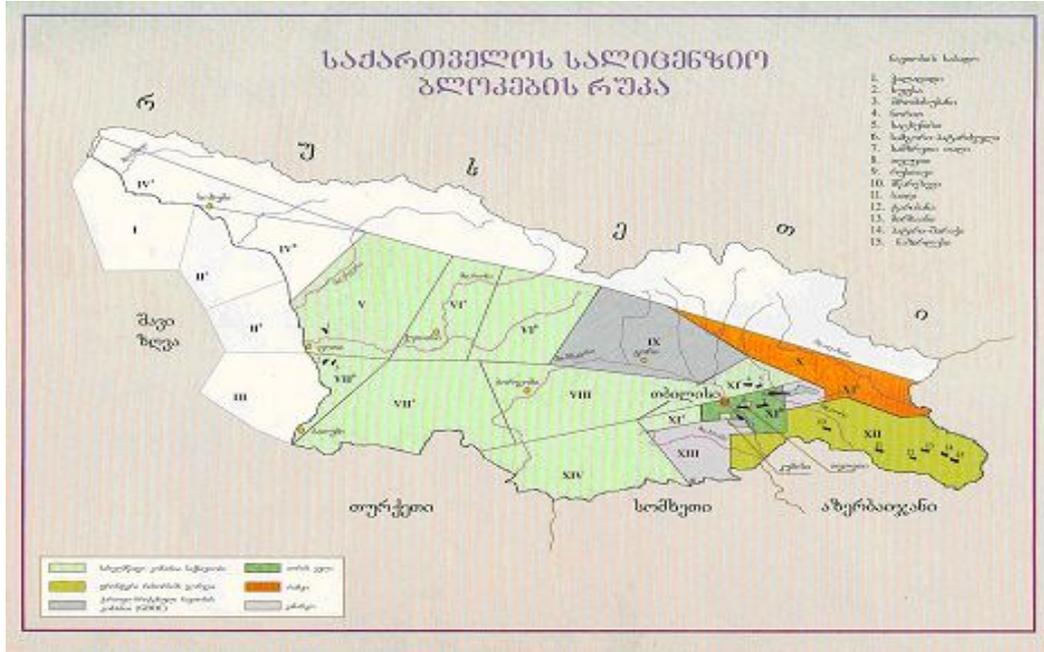
მრავალი ქვეყნის ეკონომიურ სიძლიერეს მის ტერიტორიაზე არსებული წილისელის სიუხვე განსაზღვრავს. ნავთობისა და გაზის მრეწველობა ნებისმიერი ქვეყნის სათბობ-ენერგეტიკული კომპლექსის და ეკონომიკის სტრატეგიაა, რომლის პროდუქციას მოიხმარება მრეწველობის ყველა სხვა დარგის მიერ. თითოეული სახელმწიფოს განვითარების დონე განისაზღვრება ენერგორესურსების მოხმარების მასშტაბით. ენერგორესურსების ძირითადი სახეობაა; ქვანახშირი, ნავთობი, ბუნებრივი აირი, ჰიდროელექტროენერგია და ბირთვული ენერგია. ნავთობით და გაზით საქართველოს მეურნეობის უზრუნველყოფისთვის აუცილებელია ახალი საბადოების ძიება, გახსნილი საბადოების დაზვერვა და მათი ექსპლუატაციაში შეყვანა. საქართველოს ნავთობების მიზანმიმართულ და სისტემატურ კვლევას განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება გეოლოგიურ-გეოქიმიური ხასიათის მრავალი ამოცანის გადაწყვეტისათვის.

ნავთობის მოპოვებას საქართველოს ტერიტორიაზე ხანგრძლივი ისტორია აქვს. ნავთობის გამოსავლები უხსოვარი დროიდან არის ცნობილი და წარმოშობილია აღმოსავლური სიტყვა „ნავთა“-დან, რაც გამოჟონვას, გამოდენას ნიშნავს. ძველთაგანვე ცნობილია ნავთობის 40-ზე მეტი რაიონი, რომელთაგან აღსანიშნავია გურიისა და კახეთის (ქიზიყი) რაიონები, სადაც ნავთობის ზედაპირულ გამოვლინებებს კუპრებს უწოდებდნენ.

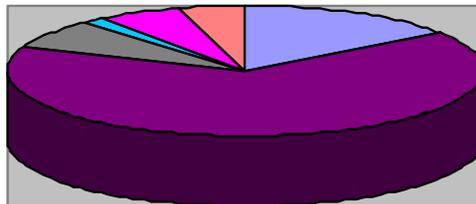
XIX საუკუნის მეორე ნახევარში ნავთობის სამრეწველო მოპოვება მცირე სიღრმეზე გაბურთილი ჭაბურღილების მეშვეობით დაიწყო გარე კახეთის რამოდენიმე უბანზე – მირზაანი, შირაქი, ელდარი. საქართველოს წიაღის გეგმაზომიერი შესწავლა ნავთობგაზიანობის პერსპექტივობის განსასაზღვრავად და ბურღვითი სამუშაოების საბადოების გამოსავლენად ნავთობის მოსაპოვებლად დაიწყო XX საუკუნის 20-იანი წლებიდან, როდესაც ჩამოყალიბდა სპეციალიზებული საწარმო „საქნავთობი“. 80-იან წლებში თბილისის მიმდებარე რაიონში გამოვლენილი იქნა რამოდენიმე მაღალდებიტიანი ნავთობის საბადო (სამგორი-პატარძეული-ნინოწმინდა, სამგორის სამხრეთი თალი, თელეთი), რომელთა ექსპლუატაციისას მკვეთრად გაიზარდა ნავთობის მოპოვება. 1980-1983წწ. მოპოვება შეადგენდა 3,2-3,3 მლნ ტ-ს.[1]

დღეისათვის სს „საქნავთობის“ მონაცემებით საქართველოს გააჩნია 580 მლნ ტონა ნავთობისა და გაზის პროგნოზირებადი რესურსი, აქედან 200 მლნ ტონა მოდის შავი ზღვის შელფურ ნაწილზე, ხოლო დანარჩენი ნაწილდება აღმოსავლეთ და დასავლეთ საქართველოს ხმელეთზე. საქართველოს ტერიტორია დაყოფილია ცალკეულ სალიცენზიო ბლოკებად, რომლებიც მოიცავს, როგორც პერსპექტიულ და ნახევრადპერსპექტიულ, ასევე გაურკვეველი პერსპექტივების რაიონებსაც (სურ.1). საქართველო თავისი გეოლოგიური აგებულებით ერთდროულად მიეკუთვნება ორ გაზშემცველ ტერიტორიას: აღმოსავლეთ შავი ზღვის ოლქს (დასავლეთ საქართველო და სამხრეთ კასპიის ნავთობგაზიან პროვინციას (აღმოსავლეთ საქართველო) საქართველოში ცნობილია ნავთობისა და გაზის 1500-ზე მეტი გამოვლინება, აღმოჩენილია ნახშირწყალბადების 18 საბადო: 16 – ნავთობის, 1 – გაზპროდუქტის, 1 – გაზის. მათ შორის აღსანიშნავია თბილისისპირა – რაიონში განლაგებული, თავისი გეოლოგიური აგებულებით უნიკალური საბადოები, რომლებიც ნავთობის მნიშვნელოვან მარაგს შეიცავენ. კერძოდ, სამგორი-პატარძეულის ნავთობის საბადო მსოფლიო კლასი-ფიკაციით დიდი საბადოების რიცხვს მიეკუთვნება (მარაგი >30 მლნ ტონაზე)[2,3].

უცხოელი ინვესტორების მიერ განხორციელებულმა საძიებო და ნავთობმოძიებების სამუშაოებმა, უნდა განაპირობოს ნავთობისა და გაზის სამრეწველო მარაგების და მოპოვების მოცულობების თანდათანობითი ზრდა. სურათზე 1 წარმოდგენილია საქართველოს ნავთობების სალიცენზიო ბლოკების რუკა, ხოლო დიაგრამაზე 1 მოცემულია საქართველოს ნავთობისა და გაზის დაძიებული მარაგის გეოგრაფიული სტრუქტურა %.



სურათი 1. საქართველოს ნავთობების სალიცენზიო ბლოკების რუკა



დიაგრამა 1. საქართველოს ნავთობისა და გაზის მარაგები

- გარე კახეთის ნგრ 5 813; • თბილისისპირა ნგრ 119 554.4;
- დასავლეთ რუსთავი 2 212.3; • კოლხეთის ნგრ 546
- გურიის ნგრ 1 713.7; • ქართლი ნგრ 1 476.6

ბოლო 10-15 წლის განმავლობაში ქვეყანაში დაიწყო საქმიანობა უცხოურმა კომპანიებმა, რომლებსაც პროდუქციის წილობრივი განაწილების ხელშეკრულებები აქვთ გაფორმებული სახელმწიფოსთან. მიუხედავად იმისა რომ ამ კომპანიებმა უკვე საკმაოდ დიდი მოცულობის ძებნითი სამუშაოები ჩაატარეს თავიანთ სალიცენზიო ტერიტორიებზე (“ანადარკო” შავი ზღვის შელფი, “კანარგო” - თბილისისპირა რაიონში, “ფრონტერა” – გარე კახეთი), ახალი საბადოს აღმოჩენა ვერ მოხერხდა, თუმცა არსებობს ხელსაყრელი გეოლოგიური პროგნოზი.

საქართველოში ნავთობის ძებნა-ძიებით და მოპოვებით საქმიანობას შვიდი კომპანია ახორციელებს: “იორის ველი – ნავთობი და გაზი”, “კანარგო ჯორჯია”, “ფრონტერა”, “ნადარკო”, "Strait oil and gas"-ი, "Global oil and energy"-ი და "აქსაი BMC"-ი.

შპს “იორის ველი – ნავთობი და გაზი” საქართველოს უმსხვილესი ნავთობკომპანიაა, რომლის 100% წილს სახელმწიფო ფლობს. იგი დაარსდა 1995 წელს საქართველო-შვეიცარიის მიერ, რომელთაც წარმოადგენდნენ სს “საქნავთობი” და "National Petroleum Ltd." (NPL) (შვეიცარია). 2007წლიდან მისი ახალი მფლობელია “საქართველოს ნავთობისა და გაზის კორპორაცია”. შპს “იორის ველი – ნავთობი და გაზი”-ს საქმიანობის არეალს მოიცავს სამგორი-პატარაზეულის, სამგორის სამხრეთი თალის და კრწანისის ნავთობსაბადოებს, ხოლო 2007წლის აგვისტოდან თელეთის საბადოც. სალიცენზიო ფართობი 367,395 კვადრატული კილომეტრია, აქედან 234,125კმ² აუთვისებელია. კომპანიის ლიცენზია 2021წლადე აქვს.

“კანარგო ჯორჯია” – ნავთობისა და გაზის მოპოვებელი ამერიკული კომპანიაა, რომელიც დარეგისტრირებულია ნიუ-იორკში და ძირითადად საქართველოსა და ყაზახეთში საქმიანობს. “კანარგო ჯორჯიას სულ გაბურღილი აქვს ექვსი საზიებო ჭაბურღილი: მანავში, ნორიოსა და ნინოწმინდაში. “კანარგო ჯორჯიამ” საქართველოში პირველმა გამოიყენა ჰორიზონტალური ბირღვის ტექნოლოგია.

კომპანია “ფრონტერა”, რომლის სათაო ოფისი აშშ-ში მდებარეობს(დაფუძნდა 1996წ.) საქართველოში XII სალიცენზიო ბლოკზე (დედოფლისწყაროს რაიონი) საქმიანობს. კომპანიას მოპოვებული აქვს 32 ათასი ტონა ნავთობი, გაბურღა ერთი ჭაბურღილი და ამჟამად ბურღავს ტარიბანას საბადოს მიდამოებს, მირზაანის საბადოზე და ქედების ფართობზე. “ფრონტერას” ექსკლუზიური უფლება აქვს მოიძიოს და მოიპოვოს ნავთობი 5,500მ² ფართობის ტერიტორიაზე (25 წლიანი ხელშეკრულების მიხედვით).

“ნადარკო” მსოფლიოში ერთ-ერთი უმსხვილესი კომპანიაა მსოფლიოში. იგი სეისმოლოგიურ კვლევებს აწარმოებს შავი ზღვის ქართული ტერიტორიული წყლების სამ შელფურ ბლოკში (IIა, IIბ და III). იგეგმება პირველი საკვლევი-სადიებო ჭაბურღილის ბურღვა, რომლის სიღრმე ზღვის ფსკერიდან 3200 მეტრით არის განსაზღვრული. ველაზე პერსპექტიულ ობიექტად კომპანიის მიერ მიჩნეულია 3 სტრუქტურა, ნახშირწალბადების არასარისკო რესურსები თითოეულ ობიექტზე შეფასებულია 70 მილიონი ბარელიდა 1,3 მირიალდ ბარელამდე.

კომპანია “Strait oil and gas”-ი (დაფუძნებულია 2007წ.) აწარმოებს ნავთობის ძებნა-ძიების და მოპოვების სამუშაოებს მე-VI და VI-B-ზე ბლოკებზე (დასავლეთ საქართველო). კომპანია ვალდებულია სალიცენზიო ბლოკებზე ჩაატაროს გეოლოგიურ და გეოფიზიკურ კვლევები, აღადგინოს ძველი და გაბურღოს ახალი ჭაბურღილები.

Global oil and energy

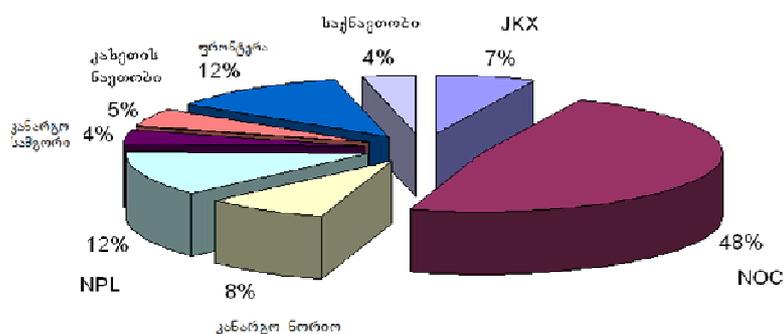
“Global oil and energy”-ი (დაფუძნებულია 2007წ.) აწარმოებს ნავთობის ძებნა-ძიების და მოპოვების სამუშაოებს მე-VIII-B (დასავლეთ საქართველო) და მე- VIII (აღმოსავლეთ საქართველო) სალიცენზიო ბლოკებზე. კომპანია ვალდებულია სალიცენზიო ბლოკებზე ჩაატაროს გეოლოგიურ და გეოფიზიკურ კვლევები, აღადგინოს ძველი და გაბურღოს ახალი ჭაბურღილები.

“აქსაი BMC” (დაფუძნებულია 2007წ.) აწარმოებს ნავთობის ძებნა-ძიების და მოპოვების სამუშაოებს მე-5 (დასავლეთ საქართველო) სალიცენზიო ბლოკზე. კომპანია ვალდებულია სალიცენზიო ბლოკზე ჩაატაროს გეოლოგიურ და გეოფიზიკურ კვლევები, აღადგინოს ძველი და გაბურღოს ახალი ჭაბურღილები. []

ცხრილში 1 მოცემულია საქართველოში სხვადასხვა კომპანიების მიერ განხორციელებული ნავთობის მოპოვება.

ცხრილი 1. ნავთობის მოპოვება

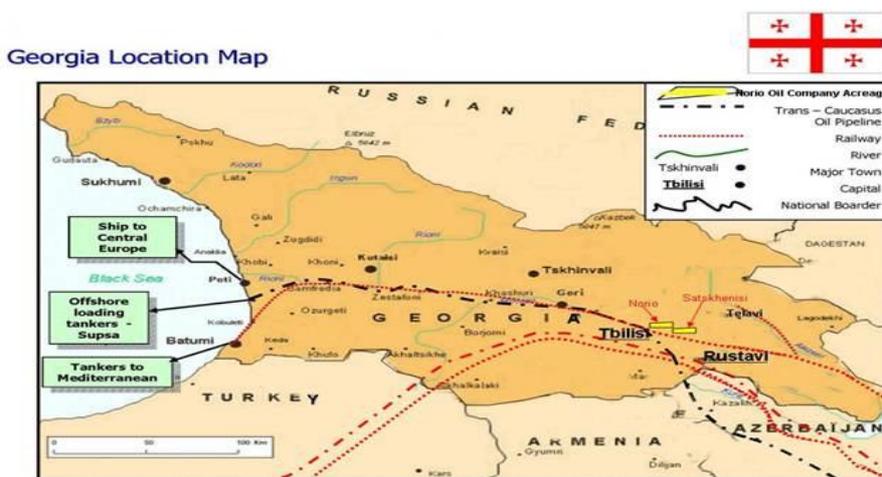
ნავთობის მოპოვების მოცულობითი გადანაწილება კომპანიების მიხედვით									
კომპანიები	JKX	NNOC	კანარგო	NPL	კანარგო	კახეთის	ფრონტერა	საქნავ-	სულ
			ნორიო		სამგორი	ნავტობი		თობი	
ბურღვის მოცულობა,მ	3873	28526	4900	7372	2370	2900	7006	2210	59157



დიაგრამა 2. ნავთობის მოპოვება საქართველოში

უკანასკნელ წლებში უცხოელ ინვესტორთა დაინტერესებამ და ჩატარებულმა საძიებო-ბურღვითმა სამუშაოებმა დასახა საქართველოში ნავთობის მოპოვების, მისი გადამამუშავებელი მრეწველობის განვითარებისა და შემდგომი გაფართოების რეალური პერსპექტივა.

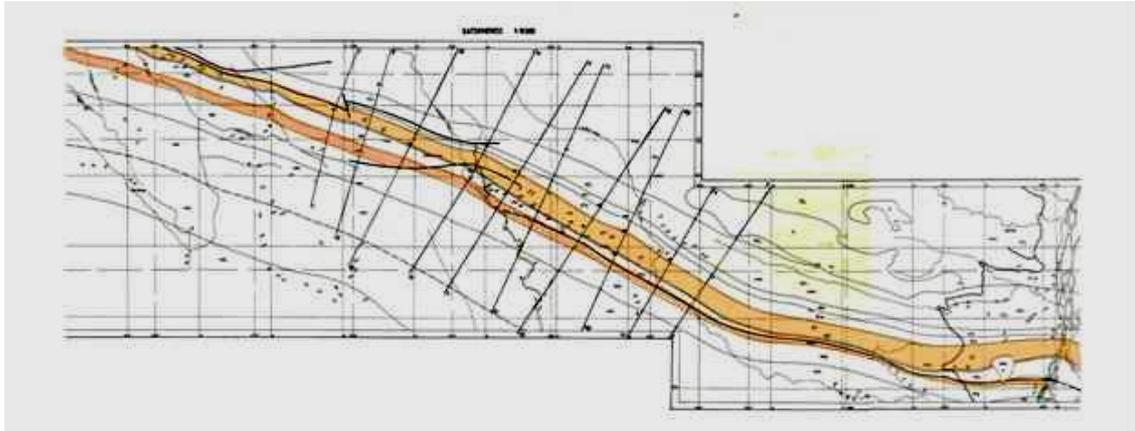
წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა საცხენისის ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევა. საცხენისის საბადო მდებარეობს ქ.თბილისიდან ჩრდილო – აღმოსავლეთის მიმართულებით 35 კმ-ს დაშორებით. 15-30 კმ გაღის სარკინიგზო მაგისტრალი და შესაბამისად ბაქო-სუფსის ნავთობის მილსადენი. საცხენისის საბადოს ადგიმდებარეობა ნაჩვენებია სურათზე 2.



სურათი 2.

აღნიშნული საბადოს ნავთობ-გაზიანობის შესწავლა 1930 წელს დაიწყო. 1934-1938 წლებში გაიბურღა სტრუქტურული საცდელი ჭაბურღილები. შესწავლით დადგინდა შუა მაიკოპური ნალექების ნავთობშემცველობა. 1956 წელს საცხენისის №1 ჭაბურღილმა გაჭრა პროდუქტიული ფენა მაიკოპურ ნალექებში, რის შედეგადაც დაიწყო მასშტაბური ბურღვითი სამუშაოები. ნორიო-საცხენისის ანტიკლინის ჩრდილოეთ ფრთა შედგება შუა და ზედა

მიოცენური და მაიკოპური ნალექებისაგან. საცხენისის საბადოს გეოლოგიური რუკა წარმოდგენილია ნახაზზე 3. (მასშტაბი 1:100000).



ნახაზი 3.

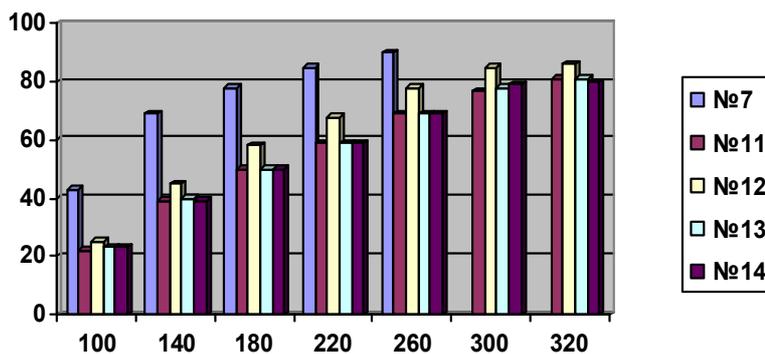
ამჟამად მიმდინარეობს საცხენისის საბადოების ბურღვა. ჭაბურღილების საშუალო სიღრმე 450მ-ია. ჩვენს მიერ შეწავლილი იყო საცხენისის საბადოს ახალი №7, 11, 12, 13 და 14 ჭაბურღილები. ამ ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები წარმოდგენილია ცხრილში 1. ნავთობების გამოხდის მრუდები წარმოდგენილია დიაგრამაზე 2.

ცხრილი 1. საცხენისის ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნავთობი “საცხენისი”	სიმკვრივე კგ/მ ³ , 20°C	სიმკვრივე კგ/მ ³ , 15°C	მოდულიური წონა, °API	კონკრეტული სიბლენტი 20°C, sst	დინამური სიბლენტი MIP a. c	შეცველობა %						მეფიანობა, მკ 1კ ნავთობზე	მეფური რიცხვი	გაფრენის ტემპერატურა, °C	გამოსავალი	
						ბარაფანი	ასფალტენები	ფოსფი	ვოგერდის	ნაცრიანობა	მექანიკური მინარეგები				20°C- მდე	320°C- მდე
#7	760,5	764,5	53,59	0,9232	0,7020	0,045	0,024	0,8	0,1	0,0011	0,004	0,65	0,032	>-30	81,0	92
#11	808,2	812,0	42,76	2,279	1,8419	1,05	0,08	1,8	0,1	0,0021	0,19	1,3	0,059	>-20	54,0	82
#12	787,1	791,0	47,38	1,2560	0,9843	0,50	0,038	1,2	0,1	0,0013	0,071	0,78	0,035	>-30	63,0	86
#13	812,2	816,0	41,9	2,4088	1,9566	1,1	0,075	2,2	0,11	0,0034	0,07	1,5	0,068	>-20	54,0	81
#14	804,2	808,0	43,62	1,6891	1,3583	1,03	0,07	1,75	0,11	0,0020	0,21	1,2	0,05	>-20	54,0	80

ცხრილი 2. ნავთობების გამოხდა

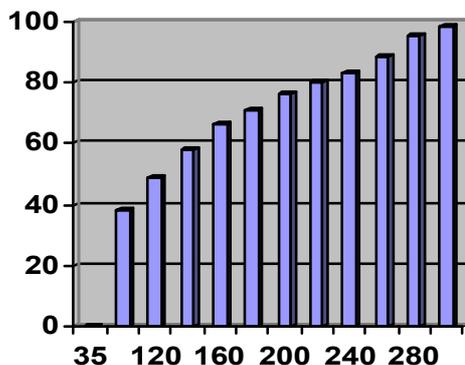
ნავთობი დასახელება “საცხენისი”	დუღილის დასაწყისი, °C	გამოხდება (%-Si), °C ტემპერატურამდე												სულ, %
		100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	
№7	25	43	59	69	74	78	81	85	87	90	-	-	-	90
№11	32	22	32	39	44	50	54	59	64	69	73	77	81	82
№12	28	25	36	45	52	58	63	68	73	78	82	85	86	86
№13	35	23	33	40	45	50	54	59	64	69	74	78	81	81
№14	31	23	32	39	45	50	54	59	63	69	75	79	80	80



დიაგრამა 2. საცხენისის ნავთობების: №7, №11 №12, №13, №14 ჭაბურღილების გამოსხდის მრუდები

ასევე შესწავლილი იყო ნორიოს ახალი ჭაბურღილი №200 ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. ნავთობის მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილში 3, ხოლო გამოსხდის მრუდები ნაჩვენებია დიაგრამაზე 3.

მახასიათებლები	სიდიდე	განსაზღვრის მეთოდი
სიმკვრივე 20 ⁰ C-ზე, კგ/მ ³	774,4	ASTM D4052
სიმკვრივე 15 ⁰ C-ზე, კგ/მ ³	774,8	ASTM D4052
ხვედრითი წონა, ⁰ API	51,23	ГОСТ 51069
კინემატიკური სიბლანტე 20 ⁰ C, სსტ	1,43	ASTM D445
დინამიური სიბლანტე, МПа.с	1,11	ASTM D445
გაყინვის ტემპერატურა, ⁰ C	> -20	ASTM D97
ნაცრიანობა, %	0,0004	ГОСТ 1461
თანაფარდობა V/Ni	< 1	ГОСТ 10364
მჟავიანობა, მგ KOH 1გ ნავთობზე	1,04	ГОСТ 5985
მჟაური რიცხვი	0,097	ГОСТ 5985
ასფალტენების შემცველობა, %	0,1044	ГОСТ 11851
ფისების შემცველობა, %	0,95	ГОСТ 11851
მექანიკური მინარევების შემცველობა, %	0,07	ASTM D 473
წყლის შემცველობა, %	არ შეიცავს	ГОСТ 2477
პარაფინების შემცველობა, %	0,38	ГОСТ 11851
გოგირდის შემცველობა, %	0,1	ГОСТ 1437
ნათელი ფრაქციების გამოსავალი, %		
200 ⁰ C - მდე	76	ГОСТ 2177
300 ⁰ C - მდე	98	



დიაგრამა 3. ნორიოს ნავთობის გამოსხდის მრუდი. (ჭაბურღილი №200)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.menr.gov.ge/4385>
2. საქართველოს ნავთობი და გაზი, 2003, #1, გვ.21.
3. www.resonancedaily.com

საქართველოში ნავთობის მრეწველობის განვითარების პერსპექტივები

ნათელა ხეცურიანი, ზაზა მოლოდინაშვილი, გოჩა შავგულიძე
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
საქართველოს ნავთობქიმიკოსთა ასოციაცია*

რეზიუმე

განხილულია საქართველოში ნავთობის მრეწველობის განვითარების პერსპექტივები. წარმოდგენილია საქართველოში მოქმედი უცხოური კომპანიები და მათი როლი ნავთობის მოპოვების საქმეში. ასევე შესწავლილია საცხენისის და ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების ფიზიკური-ქიმიური მახასიათებლები. მსუბუქი ფრაქციების გამოსავალი შეადგენს 98%. ორივე ნავთობი წარმოადგენს საუკეთესო ნედლეულს მცირეტონაჟიანი სასაქონლო ნავთობპროდუქტების მისაღებად.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ГРУЗИИ

Н.Т.Хецуриани, З.Ф.Молодинашвили, Г.Г.Шавгулидзе
*Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили
Ассоциация нефтехимиков Грузии*

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены перспективы развития нефтяной промышленности в Грузии. Представлены иностранные компании, работающие в Грузии и их роль в нефтедобыче. Также изучены физико-химические характеристики новых месторождения нефти Норие и Сацхениси. Выход светлых фракции составляет 98%. Изученные нефти представляют собой лучшее сырье для получения малотоннажных товарных нефтепродуктов.

PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT OF OIL INDUSTRY IN GEORGIA

N. Khetsuriani, Z. Molodinashvili, G. Shavgulidze
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
Georgian Association of Petrochemists*

SUMMARY

The article describes the development of oil industry in Georgia. Foreign companies operating in Georgia and their role in oil production are represented. Physical and chemical characteristics of Norio and Satskhenisi new oil deposits had been also studied. The output of light fractions from them is 98%. The studied oils are the best raw material for obtaining low-tonnage commercial petroleum products.

საქართველოს ნავთობების რაციონალური გამოყენება ტექნოლოგიური კლასიფიკაციის მიხედვით

გურამ ხიტირი

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ნაჩვენებია საქართველოს ნავთობების რაციონალური გამოყენების სქემა, კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემების განზოგადოების და ტექნოლოგიური კლასიფიკაციის მიხედვით, მცირე ტონაჟიანი, დეფიციტური სამრეწველო და საყოფაცხოვრებო დანიშნულების პროდუქტების მიღების მიზნით.

საქართველოში ნავთობების ტრანსპორტირება ხდებოდა ჩრდილოეთ კავკასიიდან, ბაქოდან, ციმბირიდან. მას ემატებოდა საქართველოს ნავთობები და მათი ნარევის გადამუშავება ხდებოდა ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში ენერგეტიკული დანიშნულების ნავთობპროდუქტების მისაღებად.

ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში ხდებოდა ბენზინების კატალიზური რიფორმინგის შედეგად დიზელის საწვავის, საავიაციო კეროსინის, სხვადასხვა ზეთების აღსორციელებული გაწმენდის შედეგად, აგრეთვე გუდრონების დაჟანგვის შედეგად ბითუმების მიღება. არსებობდა გამონაკლისი ნორიოს უნიკალური ნავთობის სახით, რომელიც გამოიყენებოდა ლუმინესცენტური დეფექტოსკოპისათვის ლუმინოფორის ნორიოლ-ა-ს წარმოება, რომელიც ლილოს ექსპერიმენტულ ბაზაში ხორციელდებოდა აკად. ლ. მელიქაძის საავტორო უფლების საფუძველზე და მიეწოდებოდა სამხედრო დანიშნულების მანქანათმშენებელ, საავიაციო, გემთმშენებელ სხვადასხვა 50-მდე ქარხანას.

საქართველოს ნავთობების შესწავლა ადრე მიმდინარეობდა სპონტანურად სხვადასხვა მკვლევარების მიერ. 1978 წელს საქართველოში სამგორის საბადოს აღმოჩენასთან დაკავშირებით, რომლის წარმადობამ 3,5 მლნ.ტ მიაღწია, ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში დღის წესრიგში დადგა ნავთობების განსაკუთრებით ღრმა შესწავლის საკითხი გაერთიანებული უნიფიცირებული პროგრამის მიხედვით.

სამგორის, თელეთის, სუფსის, ნორიოს, რუსთავის, ნინოწმინდის ნავთობების შესწავლა მოხდა აღნიშნული უნიფიცირებული პროგრამით, რის შედეგად ისინი შეტანილია ნავთობების კვლევის საკავშირო კარტოტეკაში [1].

ამ კვლევების საფუძველზე ყურადღება დაეთმო ნავთობების რაციონალური გადამამუშავების გზების ძიებას, მათგან ძვირფასი, დეფიციტური მცირეტონაჟიანი პროდუქტების მიღების მიზნით.

შესწავლის შედეგად დადასტურდა მცირეგოგირდიანი ელექტროლული კოქსის მიღების შესაძლებლობა სამგორის ნავთობიდან [2].

თხევადი პარაფინების მიღება და მათი დაჟანგვის შედეგად ცნიმოვანი მჟავების და საყოფაცხოვრებო დანიშნულების მცირეტონაჟიანი პროდუქტების მიღების შესაძლებლობა.

საქართველოს ნავთობების ადრეული მასალების და უნიფიცირებული პროგრამის კვლევების, ტექნოლოგიური კლასიფიკაციის დადგენის და მაჩვენებლების შეჯერების შედეგად საქართველოს ნავთობებიდან შესაძლებელია მიღებული იყოს შემდეგი ნავთობპროდუქტები, რომლებიც აკმაყოფილებენ სტანდარტების მოთხოვნებს, როგორებიცაა პირდაპირი გამოხდის ბენზინები სამრეწველო ტექნიკური მიზნებისათვის (სამგორი, საცხენისი. მირზაანი, რუსთავი, ნინოწმინდა), სანათი ნავთი (სამგორი, საცხენისი, თელეთი), დიზელის საწვავი (სამგორი,

თელეთი, რუსთავი), საწვავი მაზუთი (სამგორი, თელეთი, რუსთავი, მირზაანი), საცხები ზეთები (თელეთი, მირზაანი), საგზაო ბითუმები (თელეთი, სუფსა, ტარიბანი, კავთისხევი).

კვლევების შედეგად მოხდა ნორიოლ-ა-ს გაუმჯობესება და მიღებულ იქნა ნორიოლ-ა 400, სადაც ექსტრაქცია დეფიციტური და ძვირადღირებული პეტროლეინის ეთერის ნაცვლად ხორციელდებოდა უფრო მეტად სელექტიური იაფი გამხსნელებით, როგორცაა თხევადი პროპან-ბუტანი და გაზოკონდენსატი, რის შედეგად მკვეთრად გაიზარდა ლუმინესცენტური ინტენსივობა და მიღებული ნორიოლ-ა 400 აკმაყოფილებს საერთაშორისო სტანდარტებს ხარისხის მიხედვით [3, 4].

დამატებით სხვადასხვა მაჩვენებლების განსაზღვრის შედეგად საქართველოს ნავთობებს დაუდგინდათ შიფრი ტექნოლოგიური კლასიფიკაციის მიხედვით, დახასიათება ხდებოდა გოგირდის შემცველობის მიხედვით, 350⁰C-მდე ფრაქციების შემცველობის დადგენით, ზეთების შემცველობის და ხარისხით, პარაფინების შემცველობის რაოდენობის მიხედვით [5].

ქვემოთ მოცემულია საქართველოს ნავთობების მაჩვენებლები, შიფრები და მცირეტონაჟიანი დეფიციტური პროდუქტების მახასიათებლები.

საქართველოს ნავთობების შიფრი

სამგორი	IT ₁ M ₂ I ₂ II ₂	ილდოკანი	IT ₂ M ₄ I ₂ II ₃
თელეთი	IT ₂ M ₄ I ₁ II ₁	შირაქი	IT ₁ M ₁ I ₂ II ₁
ნორიო	IT ₁ M ₄ I ₂ II ₁	ტარიბანი	IT ₁ M ₁ I ₂ II ₃
მირზაანი	IT ₁ M ₁ I ₁ II ₁	საცხენისი	IT ₁ M ₄ I ₁ II ₁
სუფსა	IT ₂ M ₁ I ₁ II ₂	ნინოწმინდა	IT ₁ M ₂ I ₁ II ₂
კავთისხევი	IT ₁ M ₄ I ₁ II ₁	რუსთავი	IT ₁ M ₄ I ₂ II ₃

ცხრილი 1. საქართველოს ნავთობების დახასიათება

ნავთობი	ρ ₄ ²⁰	ჰ ₅₀	გოგირდი %,	აქტივობა %,	ასფალტენები %,	პარაფინები %,	კოქსი, %	ფეთქების ტ-რა, °C	გაყინვის ტ-რა, °C	გამოსავალი %						
										ბენზინი 150°C	რეაქტივ საწვავი 120- 240°C	ნავთობის საწვავი 150- 280°C	ღებულის საწვავი 240- 350°C	ზეთები 350- 500°C	მაზუთი	გურბანი
სამგორი	0,8373	1,16	0,17	6	0,95	14,70	1,79	-23	+3	30,6	22,5	30,0	25,4	23,3	31,0	7,4
თელეთი №8	0,8720	1,35	0,37	22	1,70	0,51	3,00	-13	-60	25,5	21,1	24,8	22,7	28,7	46,8	18,1
ნორიო (მსუბუქი) ჭაბ.15	0,8291	1,05	0,11	22	-	0,51	1,30	-9	-20	19,0	21,0	22,0	18,0	26,0	48,0	22,0
ნორიო (ძიმე) ჭაბ.5	0,9046	1,47	0,12	19	-	0,60	1,50	-8	-18	6,1	15,5	19,8	28,0	25,0	53,0	28,0
მირზაანი ჭაბ.37	0,8650	1,60	0,22	25,8	0,95	0,80	2,61	5,2	>-40	16,2	26,2	20,0	19,0	27,5	43,1	15,6
სუფსა ჭაბ.40	0,9306	3,16	0,41	48	2,80	0,61	3,90	46	-13	13,1	20,7	21,2	21,0	38,0	37,0	22,9
კავთისხევი ჭაბ.13	0,9233	8,16	0,46	62	-	-	-	53	-	2,3	9,0	16,0	-	-	70,0	-
ილდოკანი	0,8300	-	0,13	-	7,00	10,80	-	-	-	3,5	19,4	28,0	39,2	34,4	47,0	13,0
შირაქი ჭაბ.49	0,8650	2,10	0,15	18,7	-	0,47	1,21	1	-39	18,2	29,7	23,5	30,0	10,0	25,0	15,0
ტარიბანი	0,8668	1,78	0,38	34	5,16	8,28	4,81	-	+8	6,0	-	32,0	23,6	-	62,0	-
საცხენისი ჭაბ.4	0,8350	1,04	0,20	3,5	0,30	2,72	0,60	-10	-65	33,0	-	38,0	-	14,0	29,0	15,0

წარმოდგენილი საქართველოს ნავთობების დახასიათებიდან ჩანს, რომ ისინი ისევე განსხვავებულები არიან ერთმანეთისაგან, როგორც საქართველოს მრავალფეროვანი ბუნება. უნდა აღინიშნოს ის, რომ უკლებლივ ყველა მათგანი მიეკუთვნება I კლასის ნავთობებს, რაც გამოიხატება მათ მცირე გოგირდიანობაში - 0,5%-ზე ნაკლები. ეს ციფრი ძალიან

მნიშვნელოვანია, რადგან გოგირდის შემცველობაზეა დამოკიდებული გადამამუშავებელი აპარატურის კოროზიულობა და გადამამუშავების პროცესის სირთულე, როგორცაა გაუგოგირდოვანება და მასთან დაკავშირებული ხარჯები.

ცხრილი 2. საქართველოს ნავთობების გუდრონის დახასიათება მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მიღების მიზნით

მახასიათებლები	მონაცემები
სიმკვრივე, 20 ⁰ C	0,991
გოგირდის შემცველობა, %	0,45
კოქსიანობა, %	13,8
ნაცრიანობა, %	0,038
ფრაქციული შემადგენლობა, ⁰ C	
10% გამოიხდება, ⁰ C	500
20% გამოიხდება, ⁰ C	536
კოქსის გამოსავალი	24

ცხრილი 3. ლუმინოფორ ნორიოლ-ა 400-ის ფიზიკო-ქიმიური და ლუმინესცენტური მახასიათებლები

მახასიათებლები	მონაცემები
სიმკვრივე, 20 ⁰ C	0,949
მოლეკულური წონა	540
გოგირდის შემცველობა, %	0,29
ნაცრიანობა, %	0,36
აფეთქების ტ-რა, ⁰ C	330
კოქსი, %	3,8
სიბლანტე, მმ ² /წმ	69,5
მჟავური რიცხვი, მგ KOH 1 გ	0,05
ლუმინესცენტური ინტენსივობა, %	450
ფერის ფაქტორი, %	1,2
სტაბილობა, %	8,0

უნდა აღინიშნოს მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მიღების შესაძლებლობა სამგორის მცირეგოგირდიანი ნავთობიდან, რადგან არ არსებობს კოქსის გაუგოგირდოვნების მეთოდი და კოქსის მისაღებად საჭირო ნედლეული, სამგორის ნავთობის გუდრონი გამოირჩევა აგრეთვე გოგირდის მცირე შემცველობით და დაბალი ნაცრიანობით, რაც ასევე ძალიან მნიშვნელოვანია ამ დეფიციტური პროდუქტის მისაღებად.

მცირეგოგირდიანი ელექტროდული კოქსი ესაჭიროება ზესტაფონის ფეროშენადნობთა ქარხანას, რაც ხელს შეუწყობს სამგორის ნავთობის რაციონალურ გადამამუშავებას.

ასევე მნიშვნელოვანია ნორიოს უნიკალური ნავთობის გამოყენება ისეთი დეფიციტური და ძვირფასი პროდუქტის, როგორცაა ნორიოლ-ა 400-ის ახალი გაუმჯობესებული ლუმინოფორი, რომელიც ხარისხით აკმაყოფილებს საერთაშორისო სტანდარტების მოთხოვნებს ლუმინოფორებზე. აღსანიშნავია, რომ მისი გამოყენების პერსპექტივა არსებობს როგორც საქართველოში საავიაციო და მანქანათმშენებელ ქარხნებში, ასევე საზღვარგარეთ.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Хитири Г.Ш. Автореферат диссертации на звание канд.техн.наук, Баку, 1990.
2. Хитири Г.Ш. Возможность получения малосернистого электродного кокса из различных отходов нефти. Труды института физической и органической химии им. Петре Меликишвили, Тбилиси, 2011.
3. Хитири Г.Ш. Получение люминесцентных компонентов с помощью различного сырья и технологии. Труды института физической и органической химии им. Петре Меликишвили, Тбилиси, 2011.
4. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости, ассортимент и применение. Москва, «Техинформ», 1999, с. 596.
5. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. 1984, с. 334.

RATIONAL APPLICATION OF GEORGIAN OILS BY MEANS OF TECHNOLOGICAL CLASSIFICATION

G.Sh. Khitiri

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Advisability of rational application of Georgian oils by investigated characteristics and technological classification has been shown in order to obtain deficit, low-tonnage commodity products.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРУЗИНСКИХ НЕФТЕЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Г.Ш.Хитири

Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Показана целесообразность рационального использования грузинских нефтей с помощью исследованных показателей и технологической классификации с целью получения дефицитных, малотоннажных продуктов бытового назначения.

**არამეტალური ოქტანმარეზულირებაელი დანამატები ნავთობური
საწვავებისათვის**

ნ.ნონიკაშვილი, ნ.წეროძე, ი.მიქაძე, მ.სტეფანიშვილი, მ.ჯაფარიძე, თ.უჩანეიშვილი, ა.დოლიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი/პეტრე მელიქიშვილის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
nino-nonikashvili@yandex.ru

ნავთობური საწვავების, კერძოდ საავტომობილო ბენზინების საექსპლოატაციო მაჩვენებლებიდან ნახევარზე მეტი ეკოლოგიური მახასიათებლებია. ამჟამად განვითარებულ ქვეყნებში სულ უფრო იზრდება მოთხოვნები ამ უკანასკნელთა მიმართ. ტყვიის და მძიმე მეტალების შენაერთების საფუძველზე დამზადებული ანტიდეტონაციური დანამატების აკრძალვასთან ერთად შეზღუდულია ზოგიერთი ნახშირწყალბადების შემცველობაც. პრაქტიკიდან ამოღებულია ისეთი ეფექტური დანამატები, როგორცაა ტეტრაეთილტყვია, მანგანუმის და რკინის კომპლექსური ნაერთები, რომლებიც ტრანსპორტის ექსპლუატაციისას აბინძურებენ გარემოს. ისტორიულად პირველი ანტიდეტონაციური დანამატი ტეტრაეთილტყვია გამოყენებული იქნა 1908 წლიდან (დეტროიტი, აშშ), ხოლო არამეტალური ექსტრალინი (მ-მეთილანილინი) ოქტანის რიცხვის ასამაღლებლად ემატებოდა საავიაციო ბენზინს 1919 წლიდან. აღსანიშნავია, რომ ტეტრაეთილტყვია გამოიყენებოდა 70 წელზე მეტი ხნის განმავლობაში და მხოლოდ ეკოლოგიური მოთხოვნების გამო აკრძალა, თუმცა ტექნიკურად ის დღემდე ყველაზე ეფექტურია. ბენზინების ქიმიური სტაბილურობის დაბალი დონე გამოასწორა ცნობილმა კომპანია "სტანდარტილმა", რომელიც 1937 წლის შემდეგ იყენებს იონოლს. 1959 წლებიდან გამოიყენება დეპრესორული დანამატები, რომლებიც შესაძლებლობას იძლევიან კორექტირებული იქნას საწვავების დაბალტემპერატურული თვისებები. შემდგომ, შეიქმნა აალების პრომოტორები, ასევე გამრეცხი, ოდორანტი, მარკერი და სხვა ტიპის დანამატები.

გაზრდილია მოთხოვნა საწვავის ექსპლუატაციის მახასიათებლებზე. თანამედროვე საავტომობილო ბენზინი უნდა ხასიათდებოდეს მაღალი ოქტანური რიცხვით, ძრავის მსუბუქი ჩართვით, ნაკლები დანახარჯით, მაღალი სიმძლავრით, ოპტიმალური ფრაქციული შემადგენლობით. როგორც უკვე აღნიშნეთ აკრძალულია ისეთი დანამატების გამოყენება, რომლებიც შეიცავენ ტყვიას და მძიმე მეტალების ნაერთებს, ხოლო ბენზოლის და ჯამური არომატიკის შემცველობა შეზღუდულია შესაბამისად 0,8-დან 25%-მდე. ბოლო პერიოდში რიგ ქვეყნებში შეიზღუდა ასევე ჟანგბად- და ფოსფორშემცველი დანამატების გამოყენებაც. ასეთი მკაცრი მოთხოვნები განაპირობებენ მაღალოქტანური ბენზინების წარმოების ტექნოლოგიური კონფიგურაციის შეცვლას. აღნიშნულის გამო ეკონომიკური ფაქტორების გათვალისწინებით აქტუალურია პირდაპირნახადი ბენზინის C_5-C_7 ფრაქციის (დ. დ. $70\ C^0$) ჩონჩხის იზომერიზაციის და ლიგრონის ფრაქციის ($70-200\ C^0$) რიფორმინგის შედეგად მიღებული პროდუქტების საფუძველზე საბაზო ბენზინის მიღება ბენზოლისა და ჯამური არომატიკის ნორმირებული შემცველობით ამასთან ერთად პერსპექტიულია აგრეთვე არაკონდინციური თხევადი რაკეტული საწვავიდან ქსილიდინების ფრაქციის გამოყოფა და მისი შემდგომი აღსორბციული დაყოფის შედეგად მიღებული მაღალოქტანური კომპონენტის – 2,4-დიმეთილ-ანილინის საფუძველზე მაღალხარისხოვანი ანტიდეტონაციური კომპოზიციების შექმნა.

წარმოდგენილია ნ-პენტანის და ბენზინის ვიწრო ფრაქციის (C_5-C_7) კატალიზური იზომერიზაციის შედეგები, კომპლექსურ კატალიზატორზე ($0,5\ Pd\ 0,8P\ O\ 3/Al_2O_3=45$). დადგენილია, რომ ნ-პენტანის 65% კონვერსიის შემთხვევაში, სელექტიურობა მაქსიმალურია და 93,2%-ს შეადგენს, ხოლო ბენზინის ვიწრო ფრაქციის იზომერიზაციის

შემთხვევაში მიღწეულია იზოპარაფინების 62%-იანი გამოსავალი, რაც 11-14%-ით მეტია საწყის ნედლეულთან შედარებით. იზომერიზაციის ოქტანური რიცხვი 27 – 29 პუნქტით იზრდება.

სამგორის ნავთობის ბენზინის ვიწრო ფრაქციების (დ.დ.–70⁰; 70–150⁰; 150–200⁰) კატალიზური არომატიზაციისას Cr³⁺ იონებით მოდიფიცირებული მაღალსილიციუმემცველი სინთეზური ცეოლითის (ЦБК) თანაობისას შესაბამის ფრაქციებში არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა დაახლოებით 3–ჯერ იზრდება. მიღებული იზომერიზატების და რიფორმატების გაერთიანებით და ქსილიდინის მრავალფუნქციური საერთაშორისო სტანდარტებით გათვალისწინებულ ეკოლოგიურ ნორმებს.

საავტომობილო ბენზინებში ტეტრაეთილტყვიის აკრძალვა და არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობის შეზღუდვა განპირობებულია გარემოს ეკოლოგიური პირობების დამძიმების გამო. მომავალში ეს შეზღუდვები კიდევ უფრო გამკაცრდება. ამასთან დაკავშირებით ბენზინების ოქტანური რიცხვის კომპენსაციისთვის მნიშვნელოვანი ხდება ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის პროცესების შესწავლა და ამ პროცესებისთვის იაფი და ეფექტური კატალიზატორების შექმნა.

ზემოდან აღნიშნულთან დაკავშირებით ჩვენს მიერ შეაწავლილია C₅ - C₈ შედგენილობის ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის პროცესები მაღალსილიციუმემცველი ცეოლიტების თანაობისას, რომელთა შედგენილობაში აქტიურ კომპონენტად გამოყენებული იყო პლატინა და პალადიუმი, ხოლო პრომოტორების სახით – იშვიათმიწა ელემენტები: Pr, Er, Ce, Ho და მათი ნარევი. საწყისი ცეოლიტების სახით გამოყენებული გვქონდა სინთეზური მორდენიტი სილიკატური მოდულით 9,3 და HCBK – ცეოლიტი სილიკატური მოდულებით 35 და 180, აგრეთვე ბუნებრივი ცეოლიტები – მორდენიტ-შემცველი ტუფი (რატეკანი) და კლინოპტილოლითი (თეძამი). ცდები ჩატარებულია 553 – 653 K ტემპერატურულ და 0,5 -1,5 სთ⁻¹ მოცულობითი მოცულობითი სინქარების ზღვრებში, წყალბადის თანაობისას H₂/C_nH_{2n+2} მოლ. თანაფარდობით, შერჩეულია ოპტიმალური პირობები.

დადგენილია, რომ ყველა შესწავლილ ცეოლიტებში პალადიუმის 0,5%(მას) და იშვიათმიწა ელემენტების 0,8%-მდე დატანით მკვეთრად იზრდება აღნიშნული კონტაქტების სელექტიურობა. კატალიზატორების აქტიურობა დამოკიდებულია წინასწარი დამუშავების პირობებზე და მომზადების მეთოდებზე.

ბუნებრივი ცეოლიტებიდან მომზადებული კატალიზატორებიდან 0,5Pd+0,8PDD/-კლინოპტილოლითი იმავე შედგენილობის მორდენიტ-შემცველ ტუფთან შედარებით ხასიათდება მაღალი აქტიურობით (სელექტიურობა 86%).

ამრიგად, გამოყენებული არამეტალური ოქტანმარეგულირებელი დანამატები არამხოლოდ აუმჯობესებენ საწვავის მახასიათებლებს, არამედ ეკოლოგიურად ნაკლებად აბინძურებენ გარემოს.

მაღალოქტანური ბენზინების მიღების პროცესში გარემოსდაცვითი მოსაზრებების გამო ტეტრაეთილტყვიის აკრძალვამ მოითხოვა დიდი დანახარჯები ქარხნების ტექნოლოგიური კონფიგურაციის შესაცვლელად, ასევე ძვირადღირებული დანამატების დასამზადებლად. რიგ შემთხვევაში მაღალოქტანური ბენზინის წარმოება შეუძლებელია მაღალოქტანური ანტიდეტონაციური დანამატების გარეშე. თანამედროვე ღონის ქარხნებში მაღალოქტანური ბენზინის მისაღებად ხშირ შემთხვევაში საჭირო ხდება ათამდე კომპონენტისა და დანამატის გამოყენება, რაც ჩვეულებრივ ხდება კომპიუტერული პროგრამების მეშვეობით.

წვის დარეგულირებისათვის გამოიყენება ე.წ. ოქსიგენატები, მაგ. მეთილმესამეული ბუთილის ეთერი MTBE, რომლის ფართოდ გამოყენება შეზღუდულია მაღალი ფასის გამო და ასევე, რაოდენობრივიათაც ბევრია საჭირო 10-20%. ამასთან ერთად სახიფათოა მისი მოხვედრა წყალში, მაგ. აშშ-ს მთელ რიგ შტატებში MTBE-ს გამოყენება იახტების მოტორების საწვავად აკრძალა. უკეთესი ეფექტი მიიღება, როდესაც კომპოზიციაში გამოიყენება ყველა

ზემოთ ჩამოთვლილი კომპონენტი, სხვადასხვა თანაფარდობით. ოქტანმასტაბილიზირებელ დანამატებად გამოიყენება სხვადასხვა სპირტები, როგორც დაბალი, ასევე მაღალი რიგის, მიღებული ადგილობრივი მცენარეული ანარჩენებისაგან ან მათი მოდიფიცირების პროდუქტები.

ჩვენი სამუშაო ჯგუფის ყურადღება ამაჟამად ეთმობა მაღალოქტანული დანამატის მიღებას მეტალის შემცველობის გარეშე განტოტვილი ნახშირწყალბადების დიმერიზაციით. ამ მხრივ დაგროვილია მნიშვნელოვანი გამოცდილება, კერძოდ, კატალიზური დიმერიზაციის საფუძველზე დაგეგმილია იზოოქტანისა და მისი ნაწარმების მიღება იზობუთან-იზობუთილენის ფრაქციისა და იზობუთანოლის გარდაქმნების საფუძველზე. ამ დროს მიიღება მაღალოქტანური კომპოზიცია, რომელიც არ შეიცავს გარემოსათვის სახიფათო მეტალებსა და ამინებს. გარკვეულწილად, ეს ეხმაურება გაზოქიმიის ამოცანებს, რაც ძალზე პერსპექტიულად მიგვაჩნია.

შემუშავებულია მთელი რიგი დანამატების კომპოზიციები, რომლებიც ანტიდეტონაციურ კომპონენტთან ერთად შეიცავენ საავტომობილო გამონახოლქვის შემამცირებელ ნაერთებსაც. საქართველოსთვის ამას განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს საავტომობილო პარკის სიძველის გამო.

სულ უფრო მეტად გამოიყენება ე.წ. გამრეცხი დანამატები, რომლებიც ხელს უშლიან ნამწვის წარმოქმნას და მის დამაგრებას მეტალის ზედაპირზე, ხელს უწყობენ ნარჩენების შემცირებას. გამოიყენება ანტიკოროზიული, ბაქტერიოციდული, ოდორანტიული, მარკირების და სხვა ტიპის დანამატები.

საქართველოში წარმოებული და შემოტანილი ბენზინების ხარისხის და ეკოლოგიური უსაფრთხოების კორექტირებისა და ოპტიმიზაციისათვის მიზანშეწონილია, დანამატების ადგილობრივი მცირეტონაჟიანი წარმოების ორგანიზაცია. ჩვეულებრივ, პირველ ეტაპზე ხდება ცნობილ საზღვარგარეთულ ფირმასთან ერთობლივი საწარმოს ჩამოყალიბება, აქტიური საწყისების შემოტანით და ადგილზე ფორმულაციით. შემდგომ ეტაპზე შესაძლებელია ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულის გამოყენებაც და ეფექტური, შედარებით იაფი კომპოზიციის შემუშავება. ეს გაცილებით ეკონომიკურად ხელსაყრელია, ვიდრე გამზადებული საბოლოო პროდუქტის შემოტანა. წარმოდგენილი მცირეტონაჟიანი საწარმოს პროდუქციის მოცულობისა და ნომენკლატურის განსაზღვრა უნდა მოხდეს საქართველოში ნავთობ-გადამამუშავებელი მრეწველობის განვითარებასთან კოორდინაციაში.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Учанеишвили Т.Г.; Церодзе Н.П.; Ноникашвили Н.У; Долидзе А.В. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив каталитическими методами; Известия Академии наук “Мацне”, 2007, Т.33, #3, с. 345.
2. ნ.ბარბაქაძე, ნ.წეროძე, ნ.ნონიკაშვილი. ნავთობპროდუქტების ეკოლოგიური მახასიათებლების გაუმჯობესების შესახებ მოხსენებათა თეზისები, თსუ, 2005 გ.30.
3. Данилов А.М. Классификация присадок и добавок к топливам. Нефтепереработка и Нефтехимия 1997, №6, с.11.
4. N.Nonikashvili, T.Uchaneishvili, N. Tserodze, L. Dolidze. Abut improvement of ecologic characteristics of petrol fuels. Conference “Compounds & Materials Witsh Specific Properties” (With internacional invistacion); Tbilisi, Tsu, 2007, 8-9 ivnisi gv.76.
5. ნ. ბარბაქაძე, ნ. ზაქარიაძე, ნ. გეგელიძე, ი. მიქაძე, ა. დოლიძე. ზოგიერთი ნავთობპროდუქტებისა და მძიმე მეტალების გავლენა მიკროორგანიზმთა განვითარებაზე. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალი მაცნე, ქიმიის სერია, 2005, ტ.31 № 3-4, გ. 286-289;

6. Н. П. Церодзе, О.Г. Ломтадзе, Т.Г. Учәнеишвили, А.В. Долидзе. Адсорбционное выделение 2,4-диметиланилина и его применение в качестве антидетонационных добавок к бензинам. Инженерные новости Грузии. 2006, № 3, ст. 234-235.

НЕМЕТАЛИЧЕСКИЕ ОКТАНРЕГУЛИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ

Н.У.Ноникашвили, Н.П.Церодзе, И.И.Микадзе, М.А.Степанишвили, М.З.Джапаридзе, Т.Г.Учәнеишвили, А.В.Долидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Неметаллические октанрегулирующие добавки на основе скелетной изомеризации и ароматизации C₇–C₈ парафинов, не только улучшают технические показатели топлив, а также являются экологически менее опасными.

NON-METALLIC OCTANREGULATED ADDITIVES FOR PETROLEUM FUELS

N.Nonikashvili, N.Tserodze, I.Mikadze, M.Stepanishvili, M.Djaparidze, T.Uchaneishvili, A.Dolidze

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University/P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Non-metallic octane-regulated additives based on the skeletal isomerization and aromatization of C₇–C₈ paraffins, are improving not only technical parameters of fuels, but also are environmentally less dangerous.

ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

М.М.Мовсумзаде, Н.А.Алиев, И.М.Эйвазова

Институт химии присадок им.академика А.М.Кулиева НАНА, Баку, Азербайджан
irada_eyvazova@rambler.ru

Экологическая безопасность автомобильного транспорта является важным компонентом обеспечения защиты окружающей среды в целом. Так при использовании транспортных средств работающих на двигателях внутреннего сгорания в зависимости от состава топлива и строения двигателя в окружающую среду выбрасываются канцерогенные отходы (окиси азота и серы, ароматические углеводороды, органические кислоты, продукты неполного сгорания и др.). Особенно интенсивно данный процесс происходит в больших мегаполисах, где концентрация транспортных средств значительно высока [1, 2].

Создавшаяся ситуация обуславливает ужесточение требований, предъявляемых к топливам для транспортных средств. Известно, что простейшим и экономически наиболее эффективным методом улучшения качества топлива является введение различных присадок.

Ранее в Институте химии присадок проводились исследования в области металл содержащих антидымных присадок. В результате исследований разработана эффективная антидымная присадка ИХП-706. Присадка ИХП в смеси с дизельным топливом прошла всесторонние испытания. Эти испытания показали, что присадка ИХП по всем показателям находится на уровне лучших зарубежных присадок, а по некоторым превосходит зарубежные присадки подобного типа. При добавлении в количестве 0,5-1% к дизельному топливу указанная присадка обеспечивает снижение уровня дымления на 50-75%. Результаты длительных стендовых испытаний на двигателе ЯМЗ-238 показали, что ИХП-706 практически не приводит к образованию твердых зольных отложений в камере сгорания и на распылителях форсунках, что обеспечивает нормальную работу двигателя. Износ деталей двигателя и топливной аппаратуры за период испытания находится на уровне, обычно имеющим место при проведении стендовых испытаний двигателей типа ЯМЗ-238 на топливе без присадок. Также установлено, что высокозольная присадка ИХП-706 эффективно снижает сажа образование в выхлопе дизельных двигателей.

Присадка ИХП-706, в основном, состоит из алкилфенолята бария. Добавление присадки в топливо приводит к выделению в атмосферу вместе с отработанными газами некоторого количества соединений бария. Исследования показывают, что продукты сгорания барийсодержащих продуктов могут состоять из токсичных соединений, к которым относятся и растворимые в кислоте соли бария. Наиболее токсичными соединениями бария являются растворимые неорганические соли $BaCO_3$ и $BaCl_2$. Максимально возможное потребление растворимого бария человеком с вдыхаемым воздухом при применении барийсодержащей присадки, с которой в топливо вводится 0,15-1,16% Ba, составляет 0,12 мг растворимого бария в день. Увеличение среднедневного потребления на 0,1-0,12 мг при применении бариевой присадки рассматривается как не опасное.

Развивая исследования в данном направлении, было интересно изучить роль металла в эффективности присадки. Исходя из этого, была поставлена задача разработки кальцийсодержащего варианта присадки ИХП-706.

Исходными реагентами для получения присадки были алкилфенол и гидроксид кальция. Известно, что на эффективность действия присадок большое влияние оказывает изомерный состав и величина алкильного радикала.

Обычно при получении промышленного алкилфенола из различных олефиновых углеводородов и фенолов [3,4], в качестве катализатора используют бензолсульфоислоту, серную кислоту, алюмосиликаты, КУ1, КУ2 и др. Принимая во внимание недостатки применяемых катализаторов, для алкилирования фенола нами использован тример пропилена и цеолитный катализатор Цеокар-2.

Путем проведения ряда опытов были найдены оптимальные условия для данного процесса. В результате было установлено, что при соотношении фенола к тримеру пропилена как 1:2, выход алкилфенола составляет 49%. Оптимальная температура алкилирования составила 190⁰С. Была изучено влияние времени нахождения сырья в зоне реакции на выход продукта. Максимальное время реакции составила 2 часа. Также была установлена максимальная концентрация катализатора (10%). Были изучены физико-химические свойства полученных алкилфенолов.

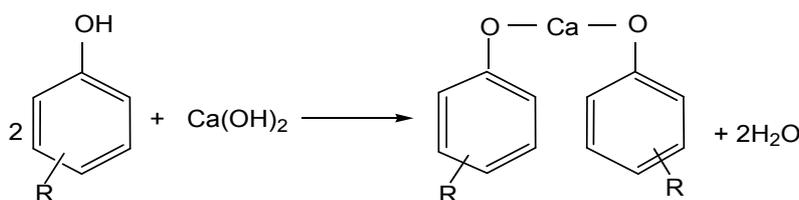
Структура полученного алкилфенола доказана ИК-спектроскопией. Область длиной 880 см⁻¹ соответствует 1,2,4-замещенному бензольному кольцу, 812 см⁻¹ 1,4-замещенному бензольному кольцу, 748 см⁻¹ 1,2-замещенному бензольному кольцу.

Таблица 1. Физико-химические свойства алкилфенолов

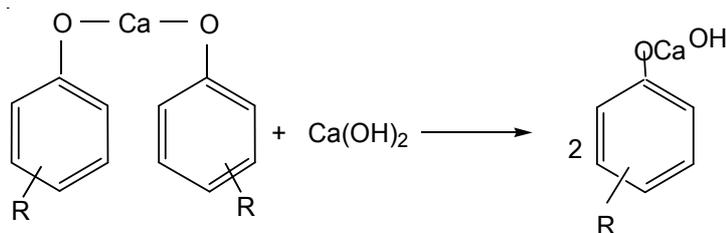
Показатели	Требования к алкилфенолам по стандарту	Опытный алкилфенол
Кинематическая вязкость при 100 ⁰ С мм ² /с	5,0-6,2	5,3
Температура воспламенения в открытом тигле, ⁰ С	110	12
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	910-930	918
n_D^{20}	1,5021-1,5088	1,5060
Содержание фенола, %	0,5	0,3

На основе полученных алкилфенолов разработаны кальцийсодержащие присадки. Присадки получали по известной методике в три этапа:

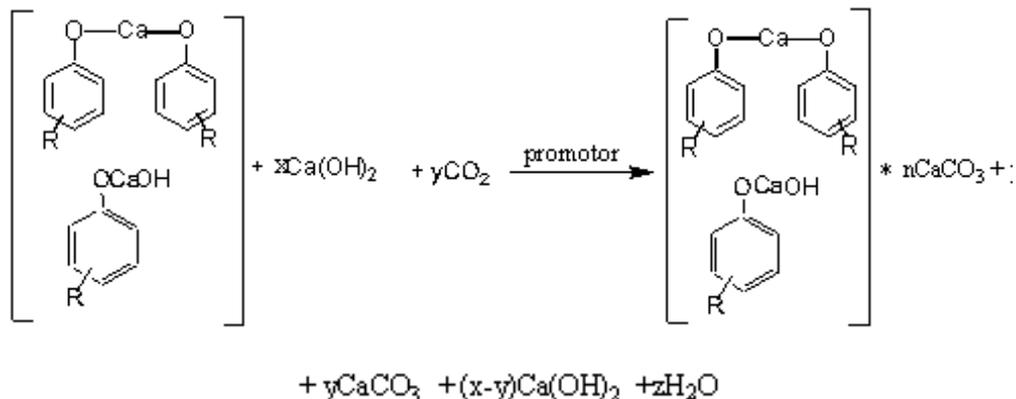
1. Нейтрализация алкилфенола гидроксидом кальция при температуре 70-75⁰С:



2. Из нейтрализованного нормального алкилфенолята получали алкилфенолят кальция:



3. Карбонатация алкилфенолята кальция при участии промотора (10% этанол):



где: R –C₈-C₁₂ алкилы

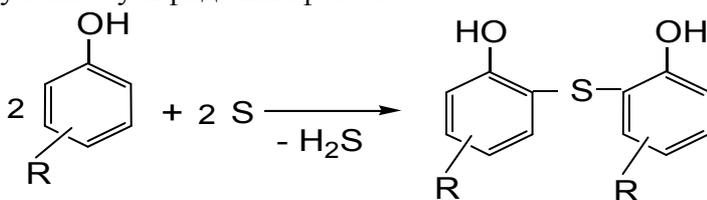
Полученная присадка является жидкостью кофейного цвета не имеющей запаха, которая хорошо растворяется в дизельном топливе.

Сложность проведения реакции в данных условиях и маленький выход алкилфенолята кальция обусловили применение другого метода получения. Для получения алкилфенолята кальция в качестве исходного вещества использовали сульфид алкилфенол. Ввиду того, что количество серы в сульфидалкилфеноляте кальция составляет очень малую часть присадки, количество вредных газов, выпускаемых в атмосферу при горении топлива тоже незначительно и не влияет отрицательно на детали двигателя. Содержание присадки незначительного количества серы улучшает антиокислительные, антикоррозионные и противоизносные качества присадки [5,6].

Сульфидалкилфенолят получали при взаимодействии алкилфенола с серой при 160⁰C. Далее осерненный алкилфенол растворяли в дизтопливе и проводили реакцию омыления с гидроксидом кальция.

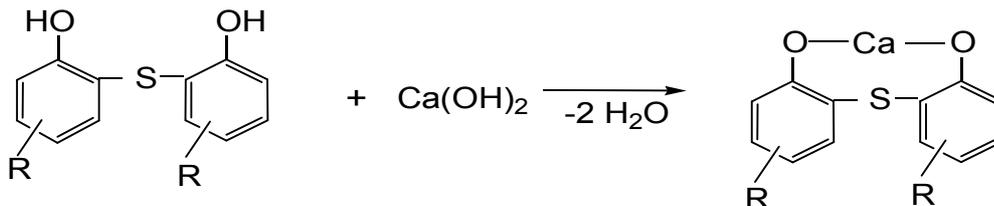
Реакцию проводили по следующей схеме:

1. Получение сульфидалкилфенола

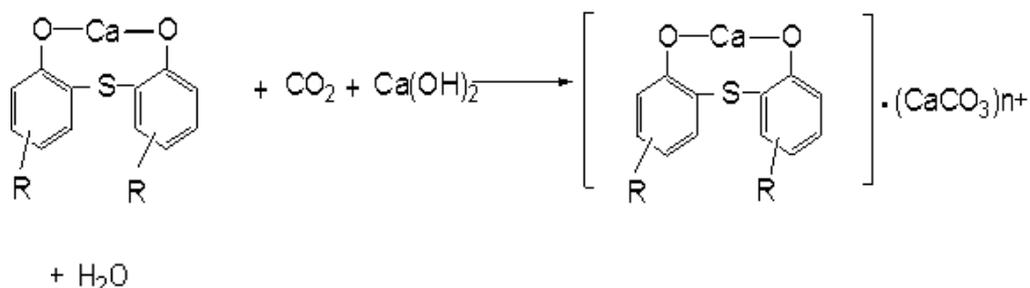


где: R- промышленные алкилфенолы (C₈ –C₁₂) C₉H₁₉

2. Реакция сульфидалкилфенола с гидроксидом кальция



3. Карбонатация алкилфенолята кальция



При получении алкилфенолята кальция наиболее сложным этапом является процесс карбонатации, так как повышение щелочности присадки зависит именно от этого этапа. Известно, что на процесс карбонатации влияет количество гидроксида кальция, углекислого газа, температура реакции и интенсивность перемешивания массы. Проведенные исследования показали, что при времени подачи CO_2 равным 2 часам щелочность синтезированной присадки достигает максимального уровня. При этом количество CO_2 составляет 14% от взятого алкилфенола.

Далее на основе дизтоплива и осерненного алкилфенолята кальция были разработаны топливные композиции. С помощью экспресс-метода были изучены противодымные свойства полученных композиций. Результаты исследований даны в табл.2. Для сравнения также приведены результаты испытаний присадки ИХП-706.

Таблица 2. Сравнительные показатели противодымных свойств кальций и барий содержащих алкилфенолятных присадок

Присадка	Количество присадки в топливе, (%)	Сокращение дымности, (%)
Кальций алкилфенолятная присадка	0,25	30
	0,50	53
	0,65	67
	0,75	71
	1,0	75
Осерненная кальций алкилфенолятная присадка	0,25	34
	0,50	55
	0,65	68
	0,75	75
	1,0	82
Барий алкилфенолятная присадка (ИХП-706)	0,25	30
	0,50	60
	0,65	72
	0,75	75
	1,0	78
Присадка СЛД	0,25	39
	0,50	54
	0,65	66
	0,75	72
	1,0	80

Как видно из таблицы, полученные нами данные соответствуют данным присадки ИХП-706. Однако преимуществом кальций алкилфенолятной присадки является относительная дешевизна ее себестоимости. Как известно, при использовании бариевой присадки в атмосферу выпускаются вредные отходы, по этой причине многие страны в мире ограничили применение этой присадки.

Экспресс-методом проведены первичные испытания и на их основе отобраны эффективные присадки. Используя различные концентрации присадки, разработаны их композиции в дизельном топливе. Как видно из таблицы 2, осерненная кальций алкилфенолятная присадка более эффективная чем другие присадки. В силу этого были проведены более широкие испытания осерненной кальций алкилфенолятной присадки. Данные испытания были проведены на реальном двигателе ЯМЗ-238. Эффективность композиции и сокращение дымности, образующейся во время эксплуатации двигателя, были определены специальными приборами – дымомерами, установленными на выходе двигателя. Для сравнения также приведены данные опыта бариевой присадки.

Таблица 3. Исследование противодымных свойств осерненной кальций алкилфенолятной присадки на установке ЯМЗ-238

Присадка	Концентрация присадки в дизельном топливе, % (масса)	Сокращение дымности, %
Осерненная кальций алкилфенолятная присадка	1,0	72
	1,4	85
Бариевая алкилфенолятная присадка (ИХП-706)	0,5	65
	1,0	70

Как видно из таблицы, топливная композиция, разработанная на основе 1,4% (масса) осерненного кальций алкилфенолята обладает высокой эффективностью по сокращению дымности. Так при использовании данной композиции при эксплуатации дизельного двигателя дымность сокращается на 70-80%. Эта присадка также обладает моюще-диспергирующими свойствами. А это обеспечивает продолжительный рабочий режим. В силу улучшения процесса в камере горения также наблюдалось снижение расхода топлива на 6-8% .

Таким образом, на основе осерненного промышленного алкилфенола получены высокочольные кальциевые соли и исследованы в дизельных двигателях в качестве антидымной присадки. Установлено, что при добавлении 1,0% осерненной кальций алкилфенолятной присадки к дизельному топливу при эксплуатации двигателя дымность снижается на 79%.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Сайдахмедов И.М., Сайдахмедов С.И., Пути увеличения ресурсов дизельных топлив при переработке нефтегазоконденсатного сырья //Нефтепереработка и нефтехимия. 2007, №3, с. 33 –34
2. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Мировые тенденции улучшение качества дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. 2005, №2, с.5 –7
3. Гасанов Д.Г., Мовсумзаде М.М., Зейналов Б.А., Керимов К.Т., Гусейнова А.Д. Разработка технологии получения алкилфенолов на установке непрерывного действия и синтез присадки на их основе//Нефтепереработка и нефтехимия. 2010, №12

4. Авт.свид. 295748 Россия, Способ получения алкилфенолятов металлов в растворе минерального масла, МПК С07с 31/30, С07с 29/00, 1971.
5. Азев В.С., Серeda А.В., Влияние содержания серы на противоизносные свойства дизельных топлив//Химия и технология топлив и масел, 2009, №4, с.10-12.
6. Петрухнова Е.В., Плаксина Р.В., Корнишина Л.Е. Импортозамещение присадок, улучшающих свойства дизельного топлива ЕВРО//Химия и технология топлив и масел, 2011, №7, с.21-24.

ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

М.М.Мовсумзаде, Н.А.Алиев, И.М.Эйвазова

Институт химии присадок им.академика А.М.Кулиева НАНА, Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

На основе дизельного топлива и алкилфенолята кальция разработана высокоэффективная топливная композиция. Добавление 1,0% кальций алкилфенолятной присадки к дизельному топливу снижает дымность на 79%. Разработанная присадка обладает моюще-диспергирующим, антикоррозионным и противоизносными свойствами, а также способствует снижению расхода топлива на 6-8% .

ADDITIVES THAT IMPROVE OF OPERATIONAL PROPERTIES OF DIESEL FUELS

M.M.Movsumzade, N.A.Aliev, I.M.Eyvazova

Chemistry of Additives im.akademika A.M.Kuliyev ANAS, Baku, Azerbaijan

SUMMARY

Based on diesel fuel and alkilfenolyata calcium developed highly fuel composition. Adding 1.0% calcium alkilfenolyatnoy additive to diesel smoke reduction by 79%. Has developed additive detergent-dispersant, anti-corrosion and anti-wear properties, and also helps reduce fuel consumption by 6-8%.

ნავთობით გაჯერებული ფოროვანი პოლიმერის დესორბციის პროცესის შესწავლა

ნ.გელაშვილი, ზ.მლოდინაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.მაისურაძე, ქ.პაპავა, ვ.შეროზია

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე
მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი*

მსოფლიოში ყოველწლიურად იზრდება ნავთობის მოპოვებისა და გადამუშავების არეალი. მრავალი მიმართულებით ხდება მისი ტრანსპორტირება სხვადასხვა სატრანსპორტო საშუალებებით. ხშირია ტექნოლოგიური რეჟიმების დარღვევის შემთხვევები როგორც მისი მოპოვებისას, ასევე მისი გადამუშავებისას. ხშირია ნავთობისა და მისი პროდუქტების დაღვრის შემთხვევები. ყოველივე ეს იწვევს ეკოლოგიური პირობების გათულებას. აქედან გამომდინარე დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ეფექტური სორბენტების შექმნას, რომლებიც გამოყენებული იქნება ნავთობის პროდუქტებით დაბინძურებული ობიექტების გასასუფთავებლად.

ჩვენს მიერ მიღებულია ახალი ტიპის ფოროვანი ჰიბრიდული პოლიმერები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს ეფექტური სორბენტების შესაქმნელად. პოლიმერების მისაღებად გამოყენებულია კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერები და ბუნებრივი სორბენტები (დიატომიტი, პერლიტი, ცეოლითი).

საკვლევ ობიექტად აღებული იყო ნიმუშები, რომლებიც მიღებული იყო კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დიატომიტის (ბუნებრივი და მოდიფიცირებული) საფუძველზე. მიღებული ფოროვანი ჰიბრიდული პოლიმერები გამოცდილ იქნა სორბციულ თვისებებზე. კვლევამ გვიჩვენა, რომ ისინი წარმოადგენენ ეფექტურ სორბენტებს წყალ-ნავთიანი ემულსიებისაგან ნავთობის ფრაქციების სორბციისათვის.

დესორბციის პროცესის შესწავლისათვის ფოროვანი ჰიბრიდული მასალებისაგან დამზადებული იყო ნიმუშების სწორკუთხოვანი ფორმები ზომით $3 \times 2 \times 1$ სმ³. 105°C -ის პირობებში გაშრობის შემდეგ მოხდა ამ ნიმუშების გაჯერება ნავთობის მსუბუქი ფრაქციით, კერძოდ ბენზოლით (დ=0,879 გ/სმ³ და ტღულ=80°C). ცდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ჩვენს მიერ მიღებული ფოროვანი ჰიბრიდული მასალების სორბციის უნარი საკმაოდ მაღალია. 5 საათის განმავლობაში წყალ-ბენზოლიან გარემოში დაყოვნებით სორბირდება 80% ბენზოლი. საკვლევი ნიმუშების წონათა სხვაობა სორბციამდე და დესორბციის შემდეგ, საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ ფოროვანი ნიმუშების მოცულობითი ტევადობის ცვლილება. აღმოჩნდა, რომ დესორბციის შემდეგ სორბენტის მოცულობითი ტევადობა აღსდგა თითქმის 100%-ით [ცხრილი 1]. შენარჩუნებულია მისი ფიზიკური მახასიათებლები: მოჩვენებითი სიმკვრივე (0,2-0,7 გ/სმ³), ფორიანობა, წყალზე ტივტივის უნარი და სიმტკიცე. დესორბცია ჩატარებულია ცენტრიფუგირების მეთოდით სტაციონარულ ლაბორატორიულ ცენტრიფუგზე ЦЛС-3. გამოყენებულია 90 მლ მოცულობის მინის სინჯარები. ცენტრიფუგის ბრუნვის სიხშირეა 1000 ბრ/წთ და ტემპერატურა 20°C . ცენტრიფუგაში დაყოვნების დრო =10 წთ.

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს დესორბციის შემდეგ სორბენტების ფორებში დარჩენილი სორბატის რაოდენობა არ აღემატება 5%-ს. აქედან გამომდინარე, გამოკვლეული ფოროვანი ჰიბრიდული მასალები წარმოადგენენ ეფექტურ სორბენტებს. აღნიშნული ფოროვანი ჰიბრიდული მასალები შესაძლებელია გამოყენებული იქნან სორბენტებად რამოდენიმეჯერ.

ცხრილი 1. ჰიბრიდული ფოროვანი სორბენტის ნავთობით (მსუბუქი ფრაქცია) დაბინძურებული წყლის სორბციისა და დესორბციის შედეგი.

№	ფოროვანი ჰიბრიდული მასალების ნიმუშები ^X	ნიმუშის წონა, გ			შთანთქმული ბენზოლის რაოდენობა ^{2X}		დესორბციის შემდეგ ფორებში დარჩენილი ბენზოლის რაოდენობა	
		სორბციაშემდეგ	სორბციის შემდეგ	დესორბციის შემდეგ	გ	%	გ	%
1	კარბამიდ-ფორმალდეჰიდ-დური პოლიმერი	3,24	5,42	3,27	2,18	50	0,03	1,38
2	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი-70%, ბუნებრივი დიატომიტი- 30%)	3,53	6,32	3,65	2,79	63,7	0,10	3,58
3	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი- 70%, მოდიფიცირებული დიატომიტი-30%) ^{3X}	4,28	7,85	4,38	3,57	81,15	0,11	2,90
4	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერი- 60%, მოდიფიცირებული დიატომიტი- 40%)	5,15	8,67	5,31	3,53	80	0,16	4,51

X – ნიმუშების ზომა 3X2X1 სმ³, ρ=0,2-0,7გ/სმ³.

2X – საკვლევი ნიმუშების ბენზოლთან კონტაქტის დრო – 5 საათი.

(წყალ-ბენზოლიან ემულსიაში); ბენზოლის რაოდენობა 5 მლ (დ=0,879გ/სმ³).

3X – დიატომიტი მოდიფიცირებულია თერმულად (900⁰C) და ჰიდროფობიზირებულია პოლიმეთილფენილსილოქსანით.

დესორბციის პროცესები შესწავლილია ასევე ნავთობის საშუალო ფრაქციებზე ოთახის ტემპერატურის პირობებში და მძიმე ფრაქციებზე 40⁰C-ის პირობებში. ცდის შედეგებმა აჩვენა, რომ თუ მსუბუქი ფრაქციების დესორბციის შემდეგ სორბენტის ფორებში დარჩენილი სორბატის რაოდენობა < 5%, საშუალო- ნავთის (დულ. t=120⁰C) და მძიმე – ლიგროინის (დულ. t=150⁰C) ფრაქციების შემთხვევაში შეადგენს 8 – 10% და 14 – 20%, შესაბამისად.

სამივე შემთხვევაში დესორბციის შემდეგ ფორებში დარჩენილი სორბატის რაოდენობა დიატომიტის შემცველობაზე დამოკიდებულებით იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით:

30% მოდიფ. დიატ. < 40% მოდიფ. დიატ. < 30% ბუნებრივი დიატ.

პროცესის ჩატარებისას 40⁰C-ზე (მძიმე ფრაქციის შემთხვევაში) მცირდება ფორებში დარჩენილი სორბატის რაოდენობა.

კვლევამ აჩვენა, რომ მიღებული ახალი ტიპის ფოროვანი ჰიბრიდული მასალების სორბციის ხარისხი საკმაოდ მაღალია – 5 საათის განმავლობაში სორბციის ხარისხი რიგ შემთხვევაში 80%-ს აღემატება [ცხრილი 2 და ცხრილი 3].

ცხრილი 2. ჰიბრიდული ფოროვანი სორბენტის ნავთობით (საშუალო ფრაქცია) დაბინძურებული წყლის სორბციისა და დესორბციის შედეგი

№	ფოროვანი ჰიბრიდული მასალების ნიმუშები ^X	ნიმუშის წონა, გ			შთანთქმული ნავთის რაოდენობა ^{2X}		დესორბციის შემდეგ ფორებში დარჩენილი ნავთის რაოდენობა	
		სორბციაშდეგ	სორბციის შემდეგ	დესორბციის შემდეგ	გ	%	გ	%
1	კარბამიდ-ფორმალდეჰიდი-დური პოლიმერი	3,00	5,46	3,123	2,46	60,01	0,12	5,05
2	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-70%, ბუნებრივი დიატომიტი-30%)	3,60	6,67	3,91	3,07	75,20	0,31	10,92
3	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-70%, მოდიფიცირებული დიატომიტი-30%) ^{3X}	4,30	7,78	4,58	3,48	85,15	0,28	8,20
4	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-60%, მოდიფიცირებული დიატომიტი-40%)	5,00	8,69	5,53	3,69	90,30	0,53	14,30

X – ნიმუშების ზომა 3X2X1 სმ³, ρ=0,2-0,7გ/სმ³.

2X – საკვლევი ნიმუშების ნავთთან კონტაქტის დრო – 5 საათი.

(წყალ-ნავთთან ემულსიაში); ნავთის რაოდენობა 5 მლ (დ=0,82გ/სმ³; ტ_{დუღ}= 120⁰C).

3X – დიატომიტი მოდიფიცირებულია თერმულად (900⁰C) და ჰიდროფობიზირებულია პოლიმეთილფენილსილოქსანით.

ცხრილი 3. ჰიბრიდული ფოროვანი სორბენტის ნავთობით (მძიმე ფრაქცია) დაბინძურებული წყლის სორბციისა და დესორბციის შედეგი.

№	ფოროვანი ჰიბრიდული მასალების ნიმუშები ^X	ნიმუშის წონა, გ			შთანთქმული ლიგროინის რაოდენობა ^{2X}		დესორბციის შემდეგ ფორებში დარჩენილი ლიგროინის რაოდენობა	
		სორბციაშდეგ	სორბციის შემდეგ	დესორბციის შემდეგ	გ	%	გ	%
1	კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი	3,09	5,78	3,151	2,69	68,15	0,140	5,20
2	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-70%, ბუნებრივი დიატომიტი-30%)	3,40	6,48	3,982	3,08	78,21	0,582	18,92
3	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-70%, მოდიფიცირებული დიატომიტი-30%) ^{3X}	3,90	7,27	4,403	3,37	85,54	0,503	14,50
4	ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერი (კარბამიდ-ფორმალდეჰიდიური ოლიგომერი-60%, მოდიფიცირებული დიატომიტი-40%)	5,12	8,88	5,87	3,76	95,37	0,75	20,15

X – ნიმუშების ზომა 3X2X1 სმ³, ρ=0,2-0,7გ/სმ³.

2X – საკვლევი ნიმუშების ლიგროინთან კონტაქტის დრო – 5 საათი.

(წყალ-ლიგროინთან ემულსიაში); ლიგროინის რაოდენობა 5 მლ (დ=0,790გ/სმ³; t_{დუღ}= 150⁰C).

3X – დიატომიტი მოდიფიცირებულია თერმულად (900⁰C) და ჰიდროფობიზირებულია პოლიმეთილფენილსილოქსანით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Артемов А.В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений. «Нефть и газ. Промышленность», 4(9), 2004.
2. Небель Б. Наука об окружающей среде. Т. 1, «Мир», 1993.
3. Шицкова А.П. и др. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности. М., «Химия», 1980.
4. Аббасов В.М. Экологические проблемы Каспия, связанные с добычей и переработкой нефти. Тез. докладов V Бакинской Международной Конференции, сентябрь 3-6, 2002 г.
5. Зосин А.П. и др. Практика использования С-Верда для очистки воды и почвы. Доклад международной научно-методической конференции «Экология – образование, наука и промышленность». Белгород, 23 – 25 января 2002.

ნავთობით გაჯერებული ფოროვანი პოლიმერის დესორბციის პროცესის შესწავლა

ნ.გელაშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.მაისურაძე, ქ.პაპავა, ვ.შეროზია
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე
მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი

რეზიუმე

მიღებულია ამიდური ტიპის ოლიგომერებისა და მოდიფიცირებული ბუნებრივი მინერალური სორბენტების საფუძველზე ახალი სახის ჰიბრიდული ფოროვანი პოლიმერები, რომლებიც გამოირჩევიან მაღალი სორბციის და სორბირებულ ნივთიერებებთან ერთად წყალზე ტივტივის უნარით. წყლის ზედაპირიდან მათი მოცილება სორბირებულ ნავთობპროდუქტებთან ერთად შესაძლებელია მექანიკური გზით.

ახალი სახის ჰიბრიდული ფოროვანი-პოლიმერები ხასიათდებიან სელექტიურობით, ცეცხლმდეგობით, ფართო ინტერვალში თვისებების ვარიაციის უნარით, საწყისი ნივთიერებების სტრუქტურისა და თანაფარდობისაგან დამოკიდებულებით.

მიღებული სორბენტები დესორბციის შემდეგ ხასიათდებიან რეგენერაციის უნარით, რაც საშუალებას იძლევა ისინი გამოყენებული იქნან მრავალჯერადად.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА, НАСЫЩЕННОГО НЕФТЬЮ

Н.Гелашвили, З.Молодинашвили, Н.Дохтуришвили, Н.Майсурадзе, К.Папавა, В.Шерозия.
*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили Тбилисского
государственного университета им. Иване Джавахишвили,
Национальный научный фонд им. Шота Руставели*

РЕЗЮМЕ

На основе олигомеров амидного типа и модифицированных природных минеральных сорбентов получены гибридные пористые полимеры нового типа, которые отличаются высокой сорбционной способностью и способностью плавать на поверхности воды вместе с адсорбированными на них веществами. Их удаление с поверхности воды вместе с адсорбированными нефтепродуктами возможно механическим путем.

Гибридные пористые полимеры нового типа характеризуются селективностью, огнеупорностью, способностью изменять свойства в широком интервале в зависимости от структуры и соотношения исходных веществ.

Полученные после десорбции сорбенты характеризуются способностью к регенерации, что дает возможность их многократного применения.

INVESTIGATION OF DESORPTION PROCESS OF POROUS POLIMER SATURATED WITH CRUDE OIL

N.Gelashvili, Z.Molodinashvili, N.Dokhturishvili, N.Maisuradze, K.Papava, V.Sherozia.

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Shota Rustaveli National Science Foundation

SUMMARY

New type hybrid porous polymers have been obtained on the base of amide type oligomers and modified natural mineral sorbents that are characterized by high sorptiivity and ability to float on water surface together with absorbed compounds. They can be mechanically removed from water surface together with absorbed oil products.

Hybrid porous materials of new type are characterized by selectivity, fire resistance, wide variability of properties depending on structure of parent substances and their ratio.

Obtained after desorption sorbents are characterized by ability to regeneration and this gives possibility of their repeated application.

«ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ» ДИТИОСИСТЕМЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

С.Р.Рафиева, Ф.А.Насиров, Г.Н.Гасанова, Е.И.Маркова, Н.Ф.Джанибеков

*Институт Нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
НАН Азербайджана, г. Баку. AZ 1028, пр.Ходжалы, 30,
[E-mail – j.nazil@yahoo.com](mailto:j.nazil@yahoo.com); jnazil@mail.ru*

Рассматриваются вопросы получения «гетерогенизированных» катализаторов на базе дитиофосфорилированного наноразмерного монтмориллонита и исследования их в качестве компонентов каталитических систем в процессе полимеризации бутадиена.

В последние годы органические дитиопроизводные металлов, особенно никеля, кобальта, лантаноидов в сочетании с алюминийорганическими соединениями широко исследуются и используются в качестве каталитических систем в процессе превращения олефиновых и диеновых углеводородов [1-4]. Дитиопроизводные металлов широко используются и в качестве химикатов-добавок (стабилизаторы полимеров, присадки к моторным маслам, ингибиторы коррозии и т.п.) [5-8].

Известно, что реакции олигомеризации, соолигомеризации, полимеризации олефинов и диенов протекают с применением гомогенных каталитических систем типа Циглера-Натта. Гомогенный катализ имеет ряд преимуществ, заключающихся в высокой селективности, большой скорости протекания реакций и т.д. Однако он имеет и ряд существенных недостатков – одноразовое использование катализаторов, применение в качестве растворителя ароматических углеводородов (бензол, толуол), необходимость промывки готового продукта от остатков катализатора, вследствие чего образуется большое количество сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, что ухудшает экологическую обстановку производства. Кроме всего прочего, это и сложность создания непрерывной технологии производства.

Наиболее перспективным направлением являлось бы создание «гетерогенизированных» каталитических систем, которые обладали бы преимуществами как гомогенного, так и гетерогенного катализа.

Известно, что их модифицированные представители широко применяются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии. О возможности применения цеолитов в процессах превращения олефинов и диенов в научной литературе имеются очень скудные сведения. Лишь в последние годы появились сообщения о возможности использования цеолитов в процессах олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов [9-14].

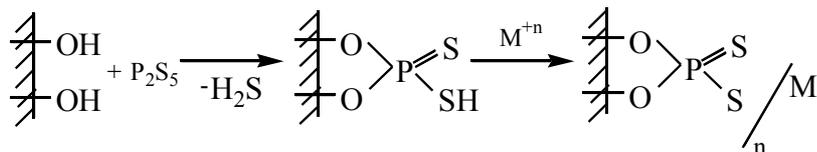
Ранее нами были синтезированы дитиофосфорилированные металлсодержащие цеолиты (NY, HLaY, CaY), которые в сочетании с алюминийорганическими соединениями (ЭДАХ, MAO) показали высокую активность и селективность в качестве каталитических систем в процессах полимеризации бутадиена [10-12].

В настоящей работе рассмотрены вопросы синтеза дитиофосфорилированного монтмориллонита (ММТ), представляющего собой натуральный цеолит полимерного типа, имеющий структуру графитного типа, каждый слой которого имеет толщину 1-2 нм и длину 200-400 нм.

Известно, что фосфоросернение спиртов и фенолов с P_2S_5 происходит за счет водорода гидроксильной группы, имеющейся в их молекуле. Цеолиты также содержат

гидроксильные группы, и, следовательно, на их основе можно получить О,О-дизамещенные дитиофосфорные кислоты и металлокмплексные соединения на их базе.

Предполагаемый маршрут реакций в упрощенном варианте можно представить так:



где М – Ni, Co, La, Mn; n=2 или 3.

Конечно, возможно участие двух и более дитиофосфорилированных матриц ММТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Предварительно ММТ был высушен под вакуумом, т.к. P_2S_5 очень реакционноспособен по отношению к воде.

Фосфоросернение ММТ осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, газоотводной линией и нейтрализатором H_2S .

В реактор загружался ММТ и при $T = 80\text{-}90^\circ\text{C}$ создавалась эмульсия в о-ксилоле, в которую при интенсивном перемешивании порциями добавлялся тонко измельченный P_2S_5 . Сразу же, по мере добавления P_2S_5 наблюдалось интенсивное выделение H_2S . После подачи расчетного количества P_2S_5 температура поднималась до $135\text{-}140^\circ\text{C}$, и процесс велся до полного выделения H_2S , который улавливался раствором CdCl_2 . По количеству выделенного осадка CdS рассчитывали количество выделенного сероводорода, и таким образом определяли количество P_2S_5 , входящего в реакцию. Для полного удаления H_2S из реакционной зоны процесс проводили под небольшим вакуумом (600-620 мм Hg), а по завершении реакции реакционную массу в течение 2-х часов продували азотом. Затем реакционную массу 2-3 раза промывали этанолом и высушивали при 80°C под вакуумом.

Для получения металлокомплексов в реакторе получали суспензию дитиофосфорилированного ММТ (ДТФ - ММТ) в этаноле, и на нее по каплям добавляли спиртовые растворы хлоридов Ni (II), Co (II), La (III), Mn (II), Zn (II). Массу нагревали на водяной бане в течении 4-5 часов. После охлаждения продукт реакции фильтровали, промывали теплым этанолом, высушивали под вакуумом при $60\text{-}70^\circ\text{C}$.

Полученные продукты реакции, начиная от базового ММТ до металлокомплексов исследовались аналитически (содержание Р и S, %) и ИКС и рентгенофазным анализом. Структура соединений изучалась оптической микроскопией.

Содержание Р и S в образцах:

ММТ – дитиофосфат (ММТ-ДТФ): Р = 3.17%; S = 3.02%;

ММТ-ДТФ-Ni – Р = 1.87%; ММТ-ДТФ-Co – Р = 1.85%;

ММТ-ДТФ-Mn – Р = 2.5%; ММТ-ДТФ-La – Р = 2.0%.

ИК - спектрофотометрия.

С целью установления изменений в структуре ММТ после дитиофосфорилирования и получения металлокомплексов образцы, начиная от исходного ММТ до конечных продуктов, исследовались методами ИК- спектрофотометрией.

В ИК-спектре базового ММТ имеется полоса поглощения в области 1050.47 см^{-1} , присущая группировке Si–O–Si. Полоса поглощения Al–O–Al группировки проявляется в области 846.37 см^{-1} . Полосы поглощения в области $3600\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ утверждают, что в составе ММТ не все OH группы вошли в реакцию с P_2S_5 (рис. 1, кривая 1).

После фосфоросернения наряду с основными полосами поглощения появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям P–S - 692 см^{-1} и P=S - 522 см^{-1} . Кроме

того в области 1638 см^{-1} появляется полоса поглощения, которую можно отнести к колебаниям связи P–O (рис. 1, кривая 2).

Спектры образца ММТ-ДТФ-Ni отличаются от двух предыдущих спектров ММТ и ММТ-ДТФ. Появляются новые полосы поглощения $1452, 1118, 804 \text{ см}^{-1}$, идентифицировать которые нам не удалось. Полосу поглощения в области 804.96 см^{-1} , согласно литературным данным, можно отнести к колебаниям S-Ni (рис. 1, кривая 4).

У образца ММТ-ДТФ-Co спектры почти идентичны со спектрами ММТ-ДТФ-Ni, кроме полосы в области 522.11 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям S-Co.

Спектры ММТ-ДТФ-Mn и La мало отличаются от спектров других металло-комплексов (рис.1, кривая 3).

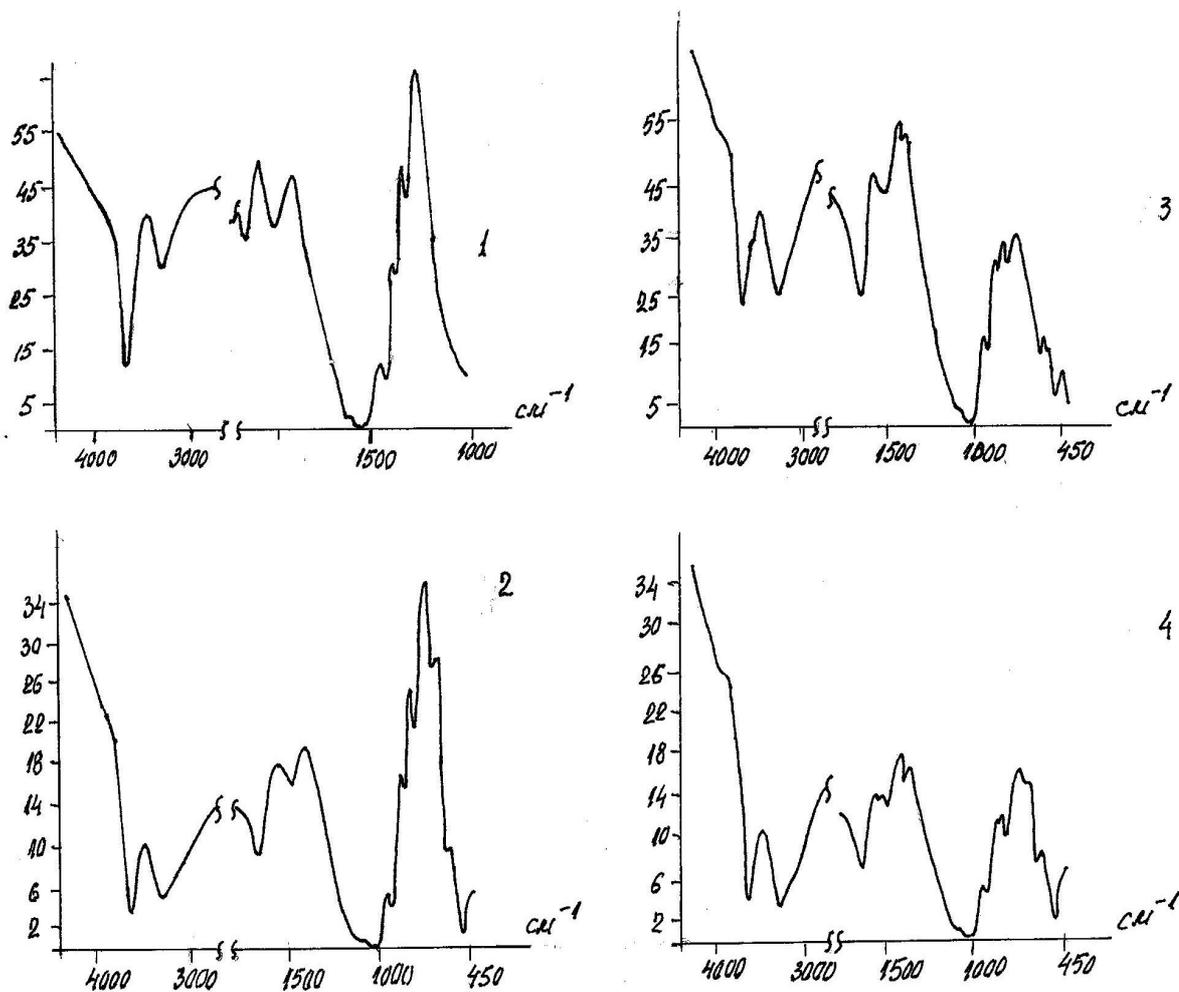


Рис.1. – ИК-спектры: 1 – ММТ; 2 – ММТ-ДТФ; 3 – ММТ-ДТФ-La; 4 – ММТ-ДТФ-Ni.

Рентгено-фазный анализ (РФА).

Кривые РФА показывают, что исходный ММТ, в основном, соответствует структуре $\text{Al}_2[\text{OH}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и содержит незначительное количество кварца. Максимальная интенсивность наблюдается при 4.48 \AA , что было взято нами в качестве эталона (рис. 2, кривая 1).

После фосфоросернения (у ММТ-ДТФ) не наблюдаются какие-либо фазовые изменения, но интенсивность пиков уменьшается (рис.2 кривая 2).

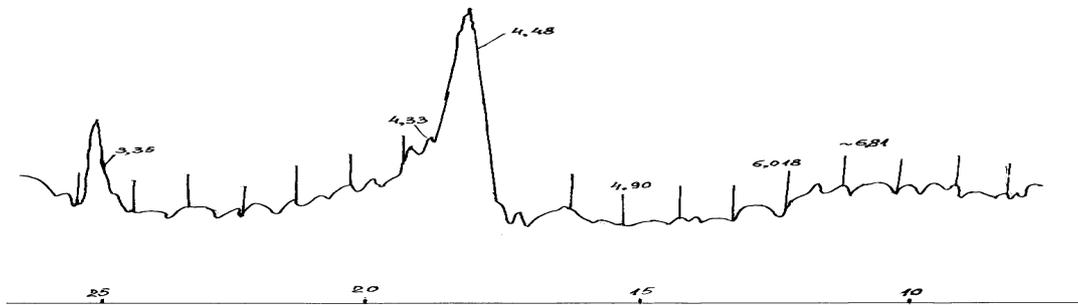
Наиболее существенные изменения наблюдаются у ММТ-ДТФ-Ni. При этом также уменьшается интенсивность дифракционных максимумов, но появляются дифракционные линии при 10.17; 6.51; 5.09 и 3.60 Å (рис.2, кривая 3).

Появление этих полос и, особенно, большую интенсивность полосы 5.09 Å, по сравнению с исходным ММТ невозможно объяснить существующими в научной литературе данными. Это требует отдельных исследований.

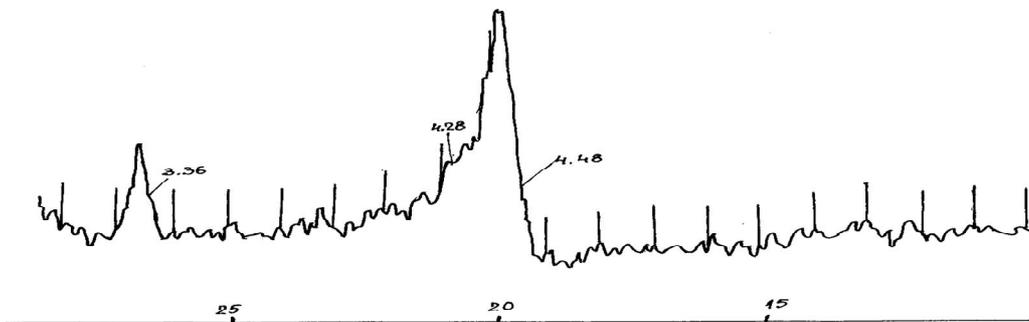
Дифракционные кривые ММТ-ДТФ-Co, практически не отличаются от исходного ММТ и МТ-ДТФ, но наблюдается уменьшение интенсивности. Некоторое отличие наблюдается также у образца ММТ-ДТФ-Mn. Появляются дополнительные линии 5.50; 4.99; 4.39; 2.90 Å, что соответствует указанным в литературе линиям $MnCl_4 \cdot 4H_2O$.

Интерпретация ИКС и РФА показывает, что после фосфоросернения и получения металлокомплексов в ММТ практически не происходят фазовые изменения. Исключение, видимо, составляет ММТ-ДТФ-Ni, где уменьшение интенсивности дифракционных линий, по всей вероятности, обусловлено уменьшением размеров образцов, т.е. дисперсностью.

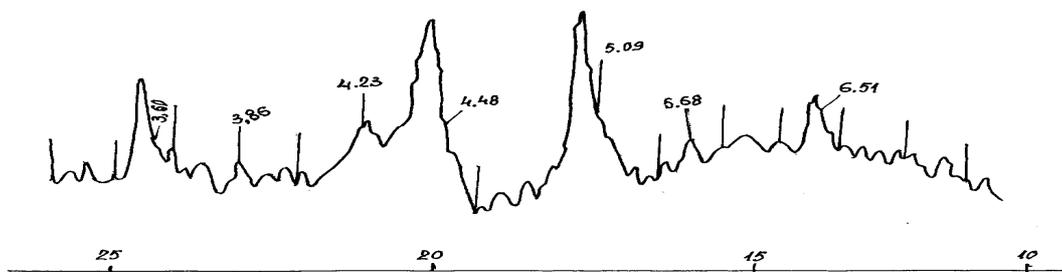
Для установления вышеуказанного образцы были исследованы оптической микроскопией (увеличение ~ 1400 раз).



1



2



3

Рис.2. кривые рентгено-фазного анализа: 1 - ММТ; 2- ММТ-ДТФ; 3- ММТ-ДТФ-Ni.

Оптическая микроскопия.

Как видно из рис. 3.1 исходный ММТ представляет собой образец с крупными агрегатами. После фосфоросернения размеры этих образований несколько уменьшаются (рис. 3.2). У ММТ-ДТФ-Ni наблюдается некоторое диспергирование (рис. 3.3), а у ММТ-ДТФ-Mn- наоборот – агрегатация микрочастиц. Агрегатация микрочастиц происходит и у ММТ-ДТФ-Co, но размеры микрочастиц соизмеримо меньше, чем у Mn комплексов. Это можно было бы объяснить тем, что в этом случае за счет металла происходит связывание слоев ММТ. У ММТ-ДТФ-La происходит обратный процесс – диспергирование (рис. 3.4). В целом у металлокомплексов размеры микрочастиц намного меньше, чем и исходного ММТ и ММТ-ДТФ, что подтверждает факт существенного изменения размеров матрицы.

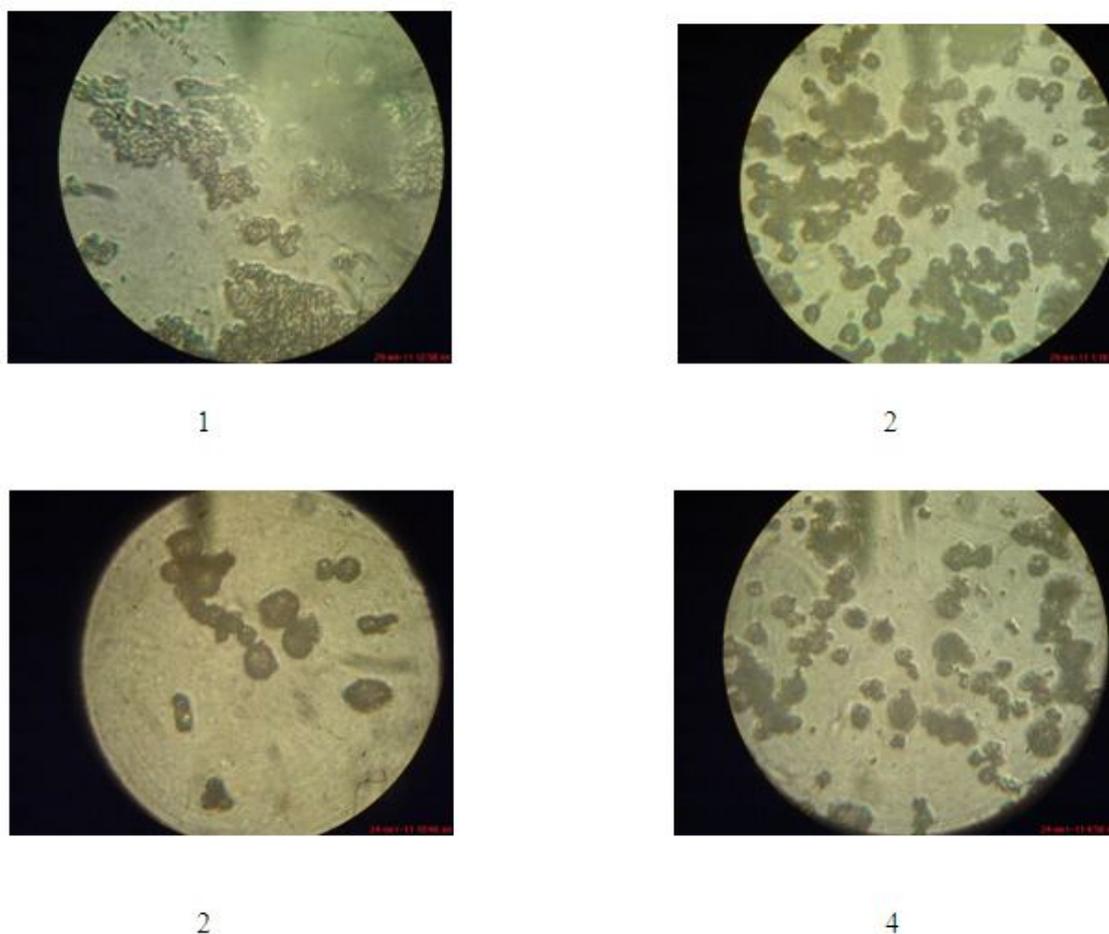


Рис.3. Оптическая микроскопия. 1- ММТ; 2- ММТ-ДТФ; 3- ММТ-ДТФ-Ni; 4- ММТ-ДТФ-La

Обобщая отмеченное можно прийти к выводу, что после фосфоросернения и получения металлокомплексов в структуре ММТ происходят существенные изменения. Это особенно чувствуется у ММТ-ДТФ-Ni, что в дальнейшем сказывается на его активности и селективности как компонента каталитической системы в процессе полимеризации бутадиена.

Исследование металлосодержащих дитиосистем в качестве катализаторов в процессе полимеризации бутадиена.

Синтезированные Ni- и Co-содержащие дитиофосфорилированного ММТ в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) были исследованы в качестве каталитической системы в полимеризации бутадиена-1,3.

Таблица 1. Результаты исследований ММТ-ДТФ-Ni и ММТ-ДТФ-Co в процессе полимеризации бутадиена.

№№ п.п.	Катализатор	АОС	Условия полимеризации	M %	Al:M	T, °C	P, МПа	время, мин.	Конверсия бутадиена, %	Производительность катализатора кг.РВД / моль М · час	Характеристическая вязкость $[\eta]$ М/ч	Микроструктура, %		
												1,4-цис	1,4-транс	1,2
1.	ММТ-ДТФ-Ni	ДЭАХ	газовая фаза	0.029	100	60	2.0	60	95.2	6870	1.50	96	3	1
2.	- " -	МАО	- " -	0.17	70	60	1.5	60	95.3	7210	1.73	97	2	1
3.	- " -	ДЭАХ	масса	0.02	100	30	0.5	60	94.2	5800	1.15	92	5	2
4.	ММТ-ДТФ-Co	ДЭАХ	газовая фаза	0.031	100	70	2.0	90	93.7	5500	2.84	96	3	1
5.	- " -	МАО	- " -	0.09	70	50	1.5	60	95.0	6200	2.31	97	2	1
6.	- " -	ДЭАХ	масса	0.019	100	60	1.5	70	94.7	6100	2.76	95	4	1
7.	НLaY-ДТФ-Ni	МАО	газовая фаза	0.35	75	60	1.5	60	94.0	6800	1.70	97	2	1
8.	- " -	ДЭАХ	масса	0.049	100	40	0.5	60	93.4	9430	1.5	93	5	2
9.	НLaY-ДТФ-Co	МАО	газовая фаза	0.049	120	90	2.0	60	95.0	6025	2.78	98	1	1

В качестве АОС были использованы диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ) и метилалюмоксан (МАО).

Полимеризация проводилась как в газовой фазе, так и в массе. Для сравнения в этих же условиях были исследованы ранее синтезированные нами «гетерогенные» системы на основе HLaY, как наиболее активные и селективные.

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Как видно из результатов таблицы, ММТ-ДТФ-Ni и ММТ-ДТФ-Co по активности, селективности и производительности в большинстве случаев превосходят наиболее эффективную систему на основе HLaY. На Ni-содержащих системах получается высокомолекулярный ПВД, подобное не известно в научной литературе. Как правило, на никелевых гомогенных системах получается низкомолекулярный полибутадиен, т.н. «жидкий каучук», который используется в качестве пленкообразующего в лакокрасочной промышленности.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кубасов А.А., Соросовский образовательный журнал. 2006, т.6. №6, 44-51.
2. Григорьева Н.Г., Кутенов Б.И. Рос. Конгресс «Роскатализ», 2011, том I, стр.134.
3. Mueller U., Schubert M.etc. // I. Mater.Chem. 2006. 16. P. 626-636
4. Koch T., Eisen M.S., Galan M. // J.Organomet. Chem. 2009. 21 (04). P.678.
5. Заявка 1203805, ЕПВ,. // РЖХим, 2002. 18. 19П226П.
6. Заявка 1361263, ЕПВ, 2003. // РЖХим, 2004. 16. 19П223П.
7. Асадова Г.Г., Мамедов М.Х., Расулов Ч.К., и др. // Азерб. хим журнал, сер. хим. 1998. №7. С.1442.
8. Асадова Г.Г., Маркова Е.И., Акчурина Т.Х. // Хим. журнал Грузии. 2006. V.6. №2. С.160.
9. Пат. i-20110059 Азербайджан. 2011.
10. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Маркова Е.И., Гасанова Г.Н. // Материалы Российского Конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2011. Москва. Т.II. С.218
11. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Гасанова Г.Н., Кулиев А.Д., Асадова Г.Г. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. №10, 3-4. С.279-283.
12. Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Маркова Е.И., Гасанова Г.Н., Мамедов М.Х. // Известия НАН Грузии, сер. хим. 2010. №4. С.421-424.
13. Bartke M., Wartmann A., Reicher K.H. // [Journal of Applied Polymer Science](#), 2003.V. 87. Issue 2. P. 270-279.
14. Dongyu Fang, Jianzhong Sun, Qiyun Zhou. // [Journal of Applied Polymer Science](#). 2003.V. 88, Issue 1. P. 88-103.

“HETEROGENIZED” DITIOSYSTEMY - CATALYSTS FOR THE POLIMERIZATION OF BUTADIENE

S.R.Rafieva, F.A.Nasirov, G.N.Gasanova, E.I.Markova, N.F.Dzhanibekov.
Institute of Petrochemical Processes. Acad. Yu.G.Mamedalieva

[E-mail – j.nazil@yahoo.com](mailto:j.nazil@yahoo.com); jnazil@mail.ru

SUMMARY

The questions get "heterogenized" catalysts based on nanozide dithiophosphoric of montmorillonite and study them as components of catalytic systems in the polymerization of butadiene.

РАЗРАБОТКА НАНОБЕНТОНИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО РЕСУРСА АЗЕРБАЙДЖАНА

Э. Шахбазов, Ф. Велиев
SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан
[Famil.Valiyev@socar.az]

Анализ месторождений природных минералов Азербайджана показал что, у нас имеются богатые месторождения глин, относящихся к классу бентонитовых в составе которых имеется монтмориллонит и другие минералы.

Поэтому возникает весьма актуальная проблема, связанная с разработкой и исследованием наносистем на основе природных сырьевых ресурсов республики.

Особый интерес представляет глина, содержащая монтмориллонит в химическом составе которого имеются окисел металлов, которые используются в нефтегазодобыче [1-6], бурении [4,7], и в процессе решения экологических проблем [8-9].

С этой целью были взяты образцы глин из месторождений Хызы, Лерика, Шамахи, Дашгильского грязевого вулкана и Алпоутского месторождения Казахского района и сделаны их анализы на современных аналитических приборах. Установлено, что среди этих месторождений наиболее богатое бентонитом является месторождение Алпоут. На рис. 1 показан общий вид месторождения Алпоут Казахского района.



Рис.1. Месторождение Алпоут Казахского района

На этом месторождении были выявлены несколько видов бентонита, окрашенные в разные (белый, зелёный, жёлтый) цвета (рис. 2).



Рис.2. Разновидности бентонита по окраскам

Более обширный анализ образцов был проведен в «Наноаналитик» центре Мюнстерского университета (Германия) на приборах XPS/ESCA и SEM/EDS .

Анализ, проведённый на фотоэлектронном спектрометре марки XPS/ESCA выявил на поверхности образца органический слой эфира жирных кислот толщиной 0,2 нм и наличие ионов Fe³⁺ (рис.3) .

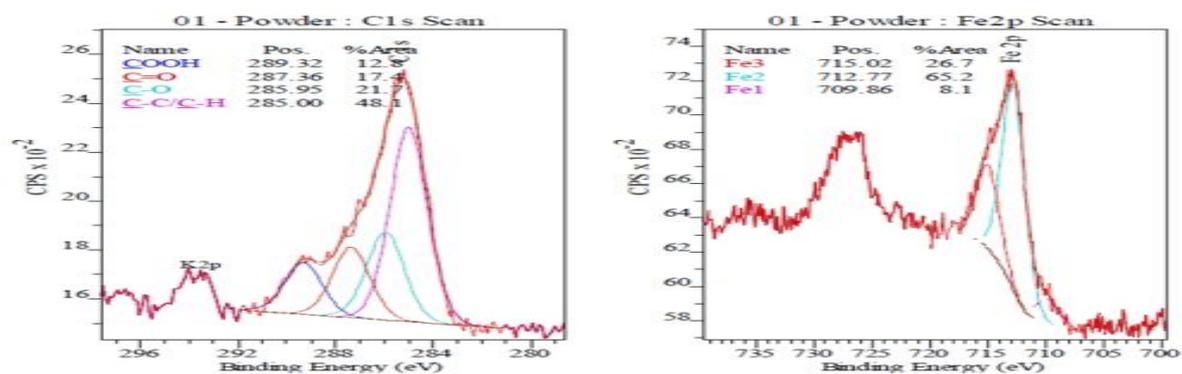


Рис.3. Спектры XPS/ESCA сырья

Наличие указанных органического слоя и ионов Fe^{3+} обеспечивает образование коллоидного раствора, очень важного свойства бентонита, предназначенного для буровых растворов. На основе анализа образца SEM/EDX было установлено, что с помощью этого органического слоя образец состоит из агрегированных наночастиц и обладает крупной структурой размером в несколько микрон (рис.4).

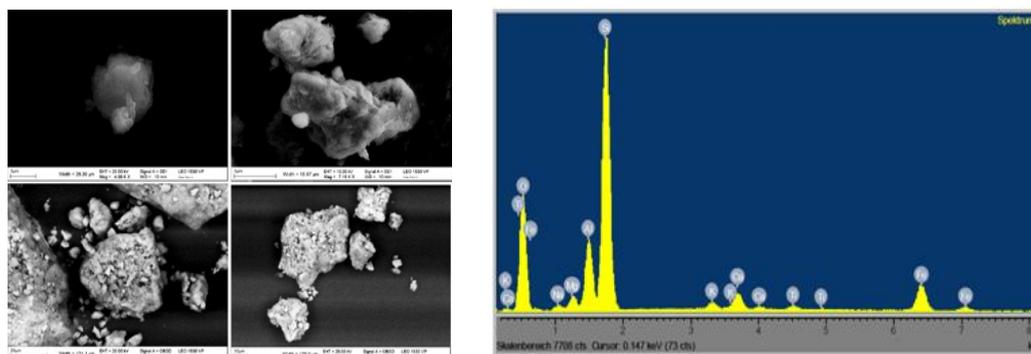


Рис. 4. Снимки сырья, снятые микроскопом SEM

Анализ элементов и их окислов, содержащихся в бентоните, был сделан на рентгенфлуоресцентной микроскопе марки XGT 7000 XRF. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P.M
2.2	2.03	13.1	64.3	0.05	0.13	0.33	1.28	2.68	0.31	0.04	2.75	10.8

Результаты анализа показали, что исследуемый образец бентонита относится к натриевому (Na) типу монтмориллонита с высокой степенью набухания (7-12 мл/г).

Водная суспензия бентонита была исследована с помощью прибора Horiga LB-550 и установлено, что размеры частиц в ней находятся в интервале 85-105 нм. Этот результат доказывает актуальность получения новых наносистем на основе бентонита.

Затем был сделан минералогический анализ состава необработанных образцов бентонита взятых из месторождения Алпоут на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE XRD производства Германии, результаты которого приведены в табл. 2 и на рис 5. Как видно из табл.2 и рис. 5 массовое содержание бентонита в сырье составляет 70% .

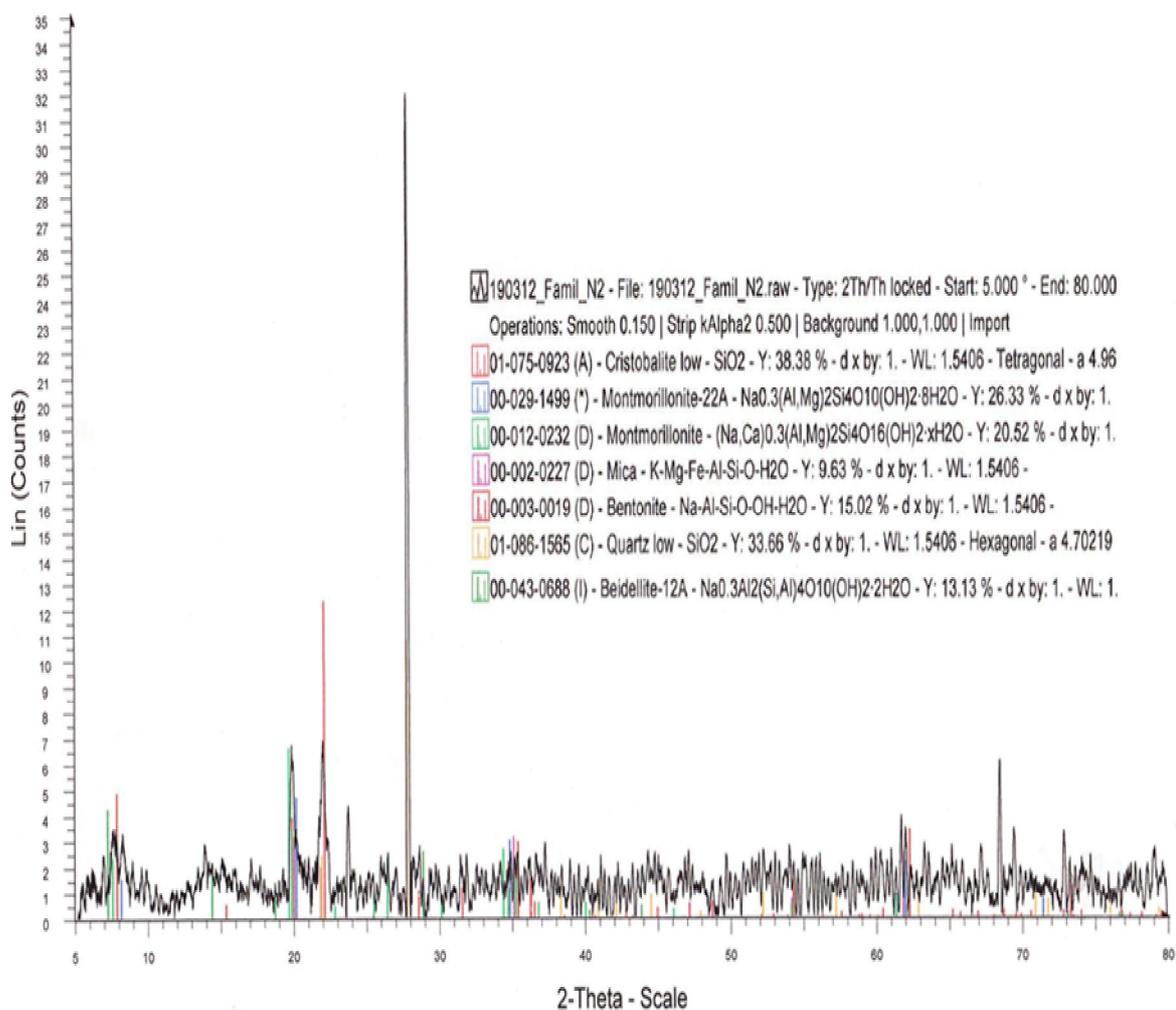


Рис. 5. XRD дифрактограмма сырья

Таблица 2

Р/н	Бентонит - сырьё		
	Состав	Массовая доля %	Размеры кристаллов, нм
1.	Кристаллит	9.4	21.0
2.	Монтмориллонит	44.6	13.3
3.	Бентонит	22.9	17.9
4.	Кварц	0.1	18.8
5.	Беиделлит	2.6	19.3
4.	Анорхит	20.3	19.8

Затем был осуществлен процесс обогащения бентонита согласно методике, разработанной в НПЦ «Нанотехнологии» SOCAR. После процесса обогащения, полученный продукт вновь был подвергнут минералогическому анализу. Результаты анализа приведены в табл. 3 и на рис. 6. Таким образом, количество бентонита достигло 95,9%.

Таблица 3

Р/н	1-й этап очищения бентонита		
	Состав	Массовая доля %	Размеры кристаллов, нм
1.	Кристаллит	3.1	9.01
2.	Монтмориллонит	90.3	8.35
3.	Опал	1.0	17.96
4.	Бентонит	5.6	13.50

Затем на основе предыдущего этапа обогащения, проведен следующий этап и повторно аналогичные исследования, результаты которых даны в табл. 4 и на рис. 7.

Таблица 4

Р/н	2-й этап очищения бентонита		
	Состав	Массовая доля %	Размеры кристаллов, нм
1.	Кристаллит	0.8	20.03
2.	Монтмориллонит	94.9	8.16
3.	Опал	2.3	17.07
4.	Бентонит	2.1	10.04

В результате последнего обогащения количество монтмориллонита было доведено до 97%. Как видно из дифрактограммы, образец почти полностью очищен от посторонних примесей, несмотря на то, что по анализу в образце содержится 2,3% опала, на дифрактограмме его почти не видно.

Поскольку минерал опала обладает аморфной структурой, на спектре его пики должны быть в разбросанной форме. Если принять этот минерал как другую модификацию бентонита, то уровень обогащения образца можно принять равным 99,2%. Анализ обогащенного образца, его элементов и окисел металлов на приборе XGT 7000 XRF показал следующие результаты (табл. 5).

Таблица 5

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Р. М
2.87	3.48	14.8	56.8	0.82	0.09	0.08	0.4	0.96	0.65	0.08	5.62	12.7

Как видно из таблицы сырьё полностью очищено от посторонних примесей.

Другой интересный результат заключается в том, что если в первичном образце размеры кристаллов бентонита и монтмориллонита имели 13,3 – 19 нм, то после обогащения они составляли 8,3 – 10,0 нм.

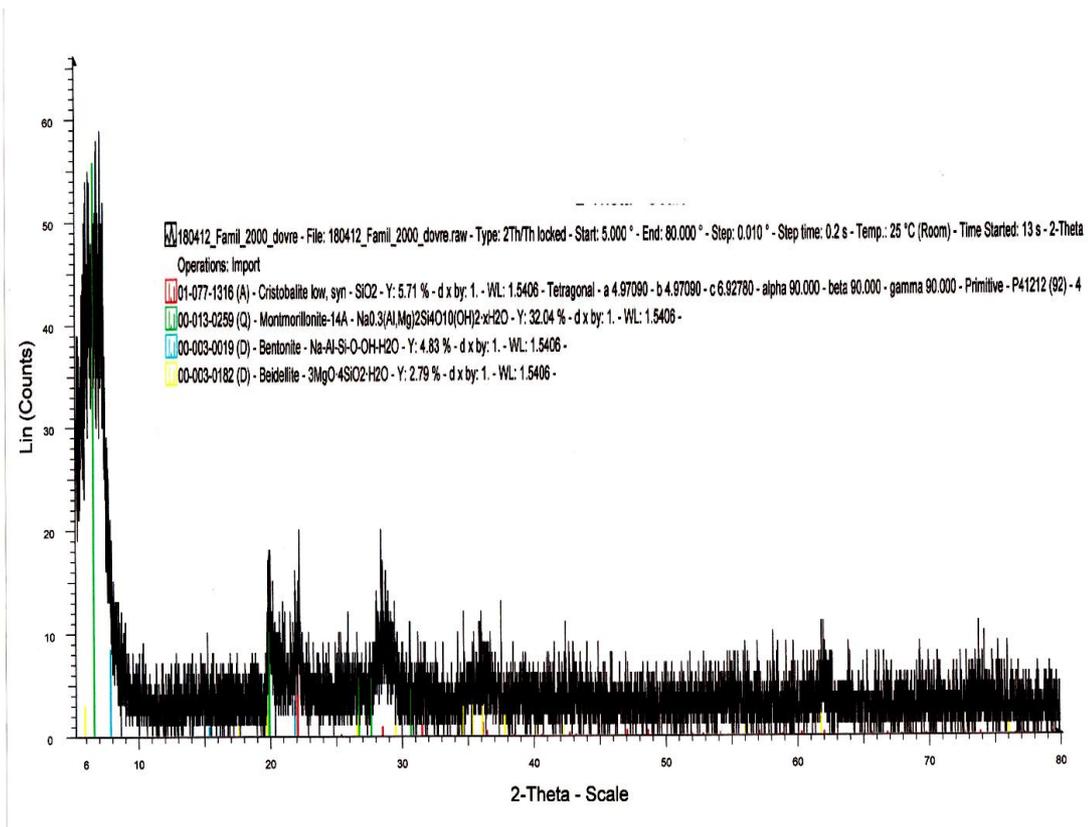


Рис. 6. XRD диффрактограмма образца, обогащенного до 95%

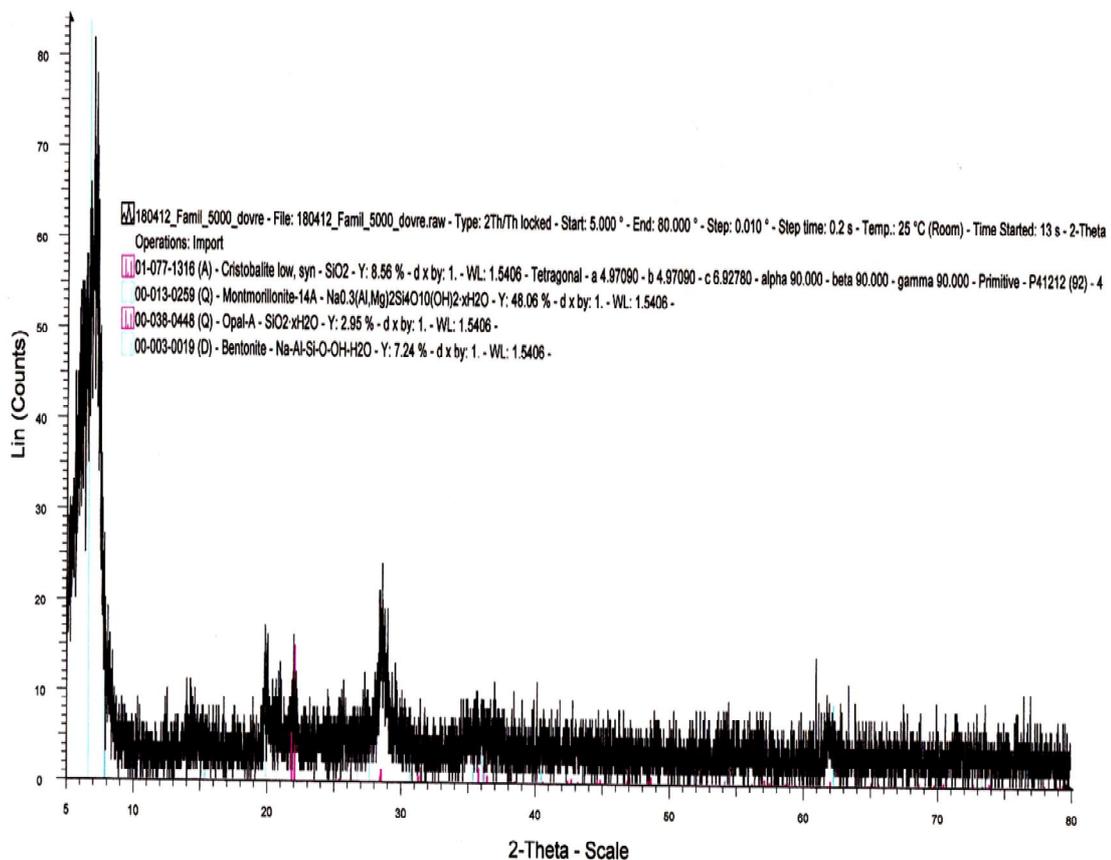


Рис. 7. XRD диффрактограмма образца, обогащенного до 97%

ஐந்திரகர்த்து – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. X. Юсифзаде, Э. Шахбазов. Разработка и внедрение нанотехнологий в нефтегазодобыче, Баку, 2011, 108 стр.
2. Э.К. Шахбазов, О.А. Дышин. Научные основы системы «НАНОПАВ» для бурения и добычи нефти и газа, Баку, 2011, 59 стр.
3. Э. Шахбазов. Нанотехнологии в нефтяной промышленности, Баку, 2012, 231 стр.
4. А. Мирзаджанзаде, А. Мегеррамов, Р. Абдуллаев, X. Юсифзаде, Э. Шахбазов и др. Научные основы разработки и внедрения нанотехнологий в нефтяной промышленности. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения, Издательство Юнеско, Москва, 2011, с. 554-571.
5. А.Л.Шабанов, Э.Э. Рамазанова. Новые процессы в борьбе с гидратообразованием углеводородных газов. Азерб. Нефт. хоз-во, 2002, №6, с. 51-54.
6. Патент Азербайджанской Республики, № I 2008 0069, Состав для повышения добычи нефти в старых эксплуатационных нефтяных скважинах. А.Х. Мирзаджанзаде, А.Б. Магеррамов, X.Б.Юсифзаде, (51) E21B 43/22 (2006.01).
7. Шахбазов Э.К., Кязимов Э.А. Нанотехнологии для управления свойствами триботехники бурения скважин на нефть и газ. Азербайджанское нефтяное хозяйство, Баку, 2010, №8
8. Tzong-Ming Wu, Cheng-Yang Wu. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // Polymer Degradation and Stability 91, 2006, p.2198-2204.
9. C.H. Hua, Y. Xua, M.S. Xiab, L. Xionga, Z.R. Xua, Effects of Cu²⁺-exchanged montmorillonite on growth performance, microbial ecology and intestinal morphology of Nile tilapia, Aquaculture, 2007, Volume 270, Issues 1–4, Pages 200–206.

DEVELOPMENT OF NANOBENTONIT ON THE BASIS OF AZERBAIJAN NATURAL RESOURCES

Shaxbazov E., F. Veliyev

SOCAR, the Department of Nanotechnology, Baku, Azerbaijan

SUMMARY

Investigations on enrichment of bentonite taken from the "Alpout", Kazakh region, deposit of Azerbaijan Republic had been carried and its nanoproperties had been studied.

It was found that after the treatment of raw materials from foreign matter the mass fraction of bentonite can be increased from 70 to 97% while reducing the size of the particles in the raw bentonite from 85-130 nm to 8.10 nm after enrichment. However, if the initial samples of bentonite and montmorillonite crystals had dimensions of 13,3-19,5 nm, after the process of enrichment the dimensions came to about 8,3-10 nm.

РАЗРАБОТКА НАНОБЕНТОНИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО РЕСУРСА АЗЕРБАЙДЖАНА

Э. Шахбазов, Ф. Велиев

SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования по обогащению бентонита, взятого из месторождения «Алпоут» Казахского района Азербайджанской республики и изучены его наносвойства.

Установлено, что после очистки сырья от посторонних примесей массовую долю бентонита можно довести с 70 до 97 % с одновременным снижением размеров частиц в сырьевом бентоните с 85-130 нм до 8-10 нм после обогащения. Вместе с тем, если в начальных образцах кристаллы бентонита и монтмориллонита имели размеры порядка 13,3-19,5 нм, то после процесса обогащения они были порядка 8,3-10 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЙ СУСПЕНЗИЙ НАНОБЕНТОНИТА

Э. Шахбазов, Г. Гаджиев, С. Гаджиев, Х. Гусейнли

SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан

Как известно, бентонит используется в различных областях нефтяной промышленности, в том числе в нефтедобыче [1-4] и бурении [5]. Чаще всего, бентонит используется как основной компонент при приготовлении различных растворов и суспензий [6,7].

Поэтому, особое значение имеет обогащение и после обогащения исследование некоторых параметров бентонита. Говоря об обогащении бентонита, имеется ввиду очищение его состава от наноразмерных крупных кристаллов и получение его в виде более мелких наноразмерных кристаллов. Поскольку бентонит считается основным компонентом при приготовлении растворов и суспензий, большой практический интерес представляет его влияние на реологические параметры жидкостей.

С этой целью в лабораторных условиях был поставлен ряд экспериментов. В начале, для сравнения, в качестве эталона и ньютоновской жидкости была изучена реология воды, затем в воду добавляли 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0% сырьевого и обогащенного бентонита для приготовления суспензии и определения их реологических параметров.

Все опыты с исследованиями реологических параметров были проделаны на капиллярном вискозиметре [8].

Основные параметры, характеризующие реологию, выражаются градиентом скорости ($\dot{\gamma}$) и напряжением сдвига (τ) [9,10]:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}, \quad \tau = \frac{r\Delta p \rho g}{2l},$$

здесь: $\dot{\gamma}$ – градиент скорости, $1/сек$; Q – расход жидкости, $см^3/сек$; $\pi = 3,14$ – постоянное число; r – радиус капилляра, $мм$; τ – напряжение сдвига, Pa ; Δp – разница давлений, MPa ; ρ – плотность жидкости, $кг/м^3$; $g = 9,81 м^2/сек$ ускорение свободного падения; l – длина капилляра, $мм$.

Если для одной и той же жидкости длина и диаметр капилляра постоянные, указанные величины, могут быть выражены как:

$$\dot{\gamma} = aQ, \quad \tau = b\Delta p,$$

(здесь a и b – постоянные величины).

Таким образом, проведенные эксперименты с различными концентрациями водных растворов сырьевого и обогащенного бентонита дали следующие результаты в виде зависимостей градиента скорости от напряжения сдвига, которые показаны на рис. 1. Как видно из рис. 1, водные суспензии, приготовленные как на сырьевом, так и на обогащенном бентоните во всех случаях обладают неньютоновским характером, и описываются прямой линией.

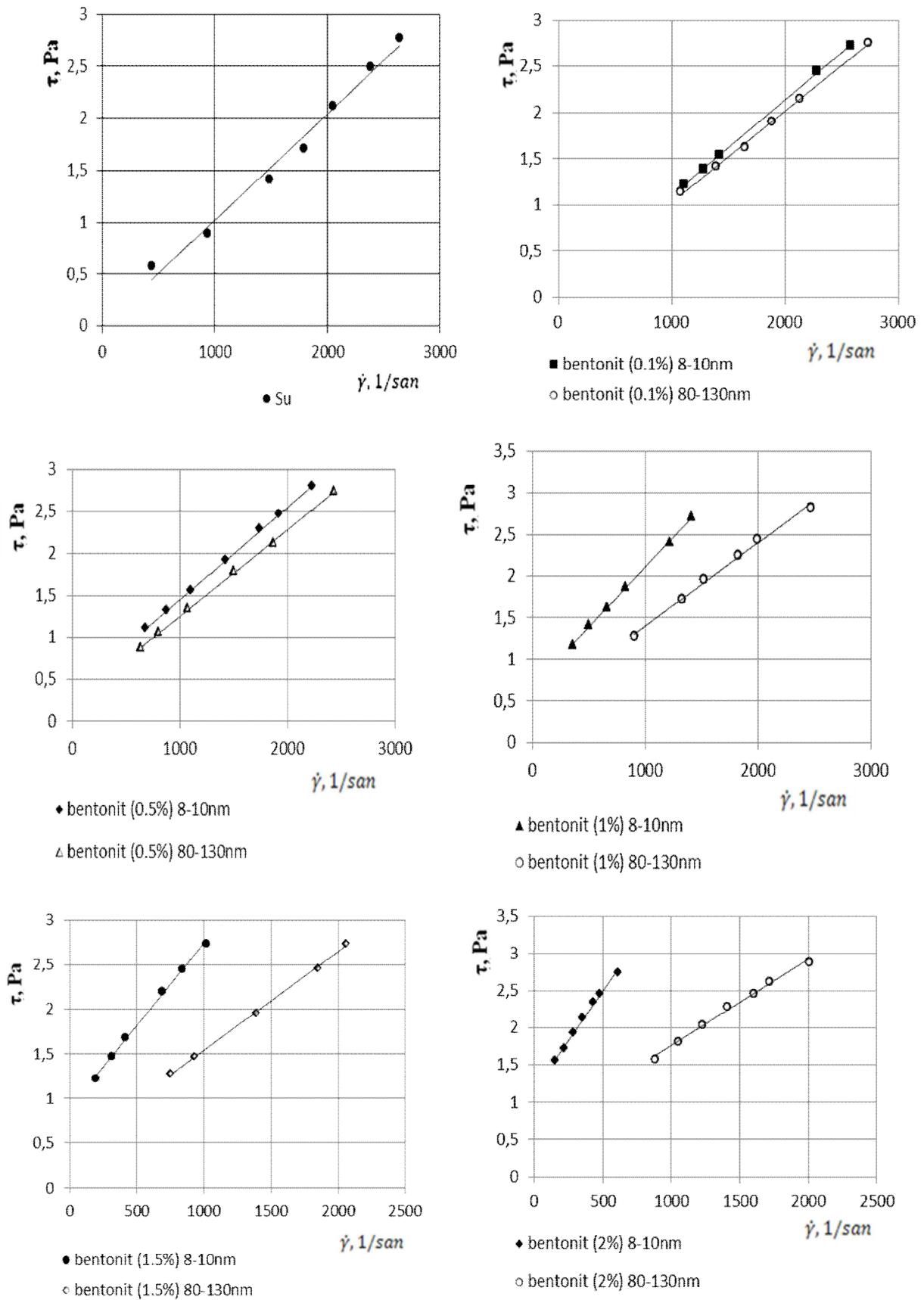


Рис. 1. Реология воды и водных суспензий бентонита

На рис. 2 и 3 показаны соответственно реологии, приготовленные в различных водных концентрациях растворов из сырьевого и обогащенного бентонита.

Показанные на рисунках зависимости в виде прямых выражаются через модели неньютоновских жидкостей и могут быть записаны как [11]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma},$$

здесь τ –напряжения сдвига, τ_0 –начальное напряжение сдвига, η – структурная вязкость, $\dot{\gamma}$ –градиент скорости.

Для каждой прямой рассчитанные значения параметров τ_0 и η приведены в табл. 1.

Таблица 1

№	Раствор	сырье		обогащенный	
		τ_0	η	τ_0	η
1	Вода	0.00000	0.00100	0.00000	0.0001
2	Вода+0,1% бентонита	0.0517	0.00100	0.07115	0.0010
3	Вода+0,5% бентонита	0.2243	0,00104	0.3573	0.0011
4	Вода+1,0% бентонита	0.4042	0.00107	0.6608	0.0015
5	Вода+1,5% бентонита	0.4266	0.00110	0.8967	0.0018
6	Вода+2,0% бентонита	0.5843	0.00120	1.1584	0.0027

Как видно из табл. 1 с увеличением концентрации бентонита в суспензиях вода-бентонит величина начального напряжения сдвига также возрастает. Эта динамика нашла отражение на рис. 4. На рис. 4 даны зависимости начальных напряжений сдвига от концентрации водных суспензий, приготовленный как из сырьевого, так и обогащенного бентонита. В обоих случаях с увеличением концентрации увеличивается значение начального напряжения сдвига, причём полученные кривые носят параболический характер и во всех случаях начальное напряжение сдвига суспензий на обогащенном бентоните больше, чем начальное напряжение сдвига на сырьевом бентоните.

В тоже время по данным табл. 1 изучено влияние концентрации на структурную вязкость. На рис. 5 показаны графики зависимостей структурных вязкостей от концентрации. Как видно из табл. 1 и рис. 5 здесь также с увеличением концентрации, растет вязкость. Однако, вязкость суспензии на сырьевом бентоните при концентрациях 0,1; 0,5 и 1,0% очень близка к вязкости воды. Также, полученные здесь кривые несут параболический характер и вязкость суспензий на обогащенном бентоните больше вязкости суспензий на сырьевом бентоните.

Исследованы также плотности суспензий из смеси воды и бентонита. Для каждой

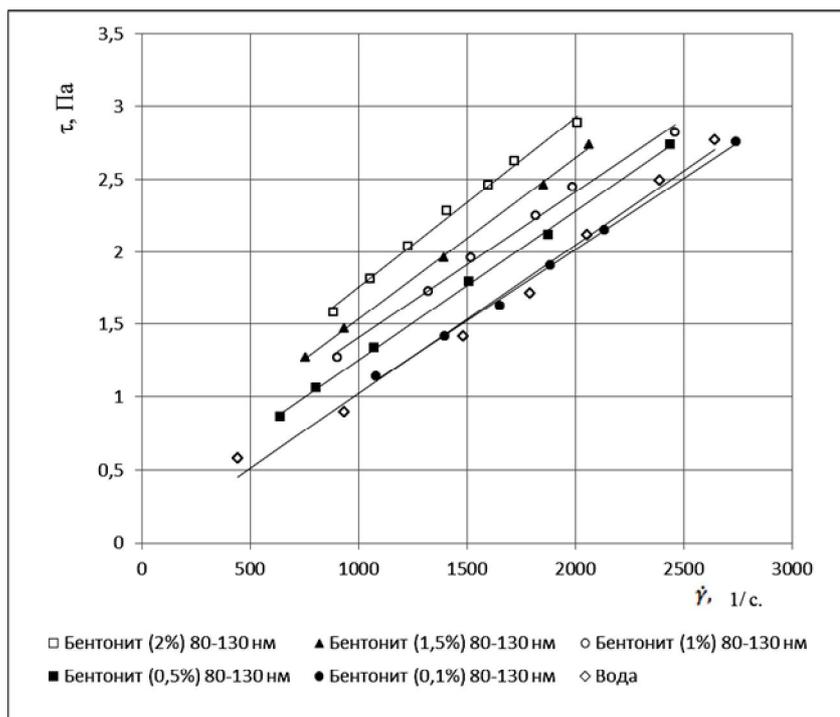


Рис. 2. Показатели реологии суспензий на сырьевом бентоните

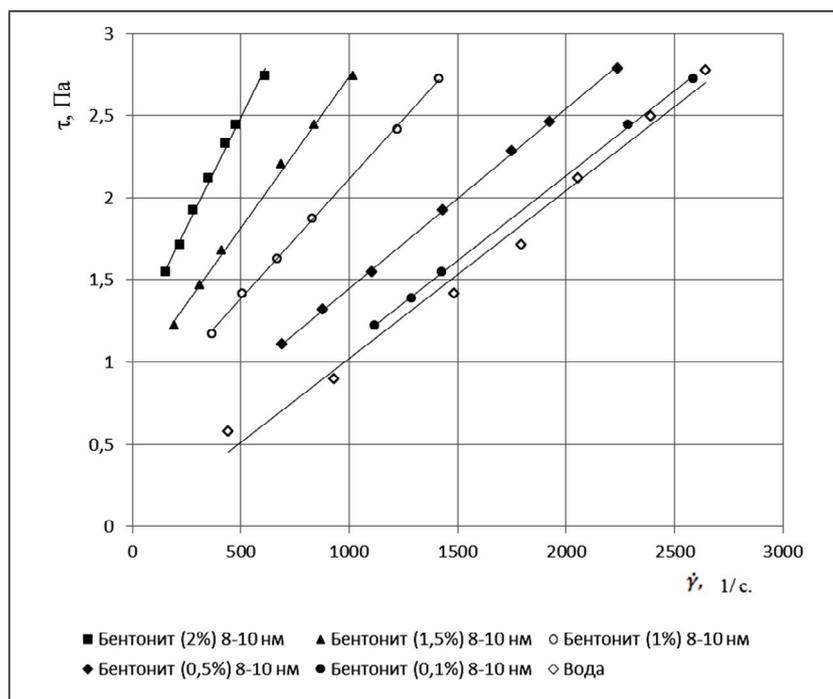


Рис. 3. Показатели реологии суспензий на обогащенном бентоните

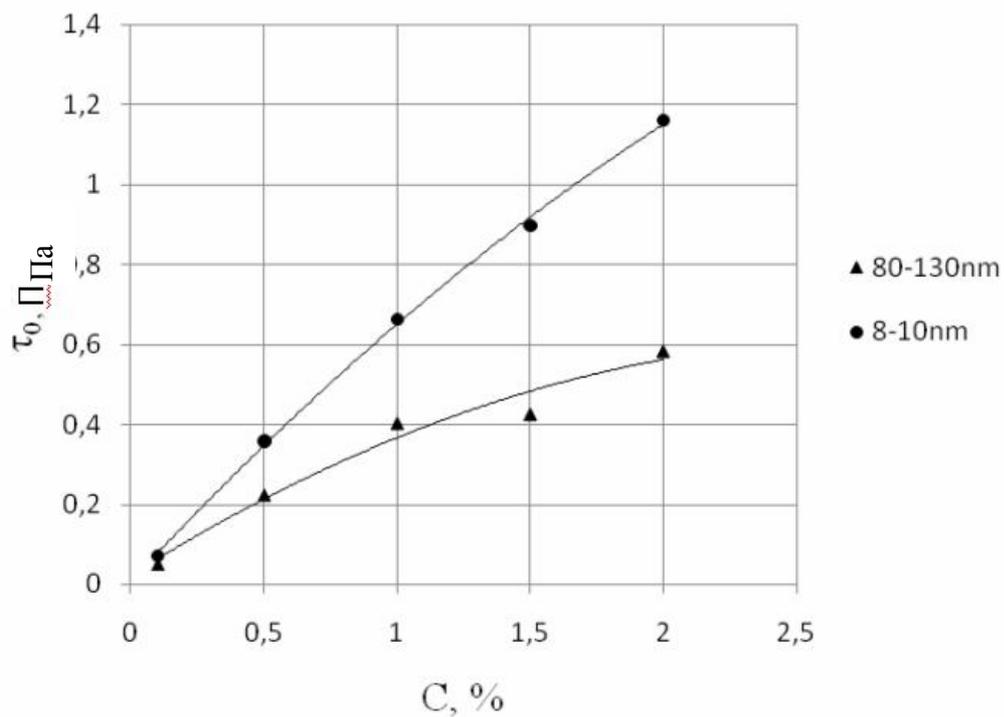


Рис. 4. Зависимости начального напряжения сдвига от концентрации бентонита

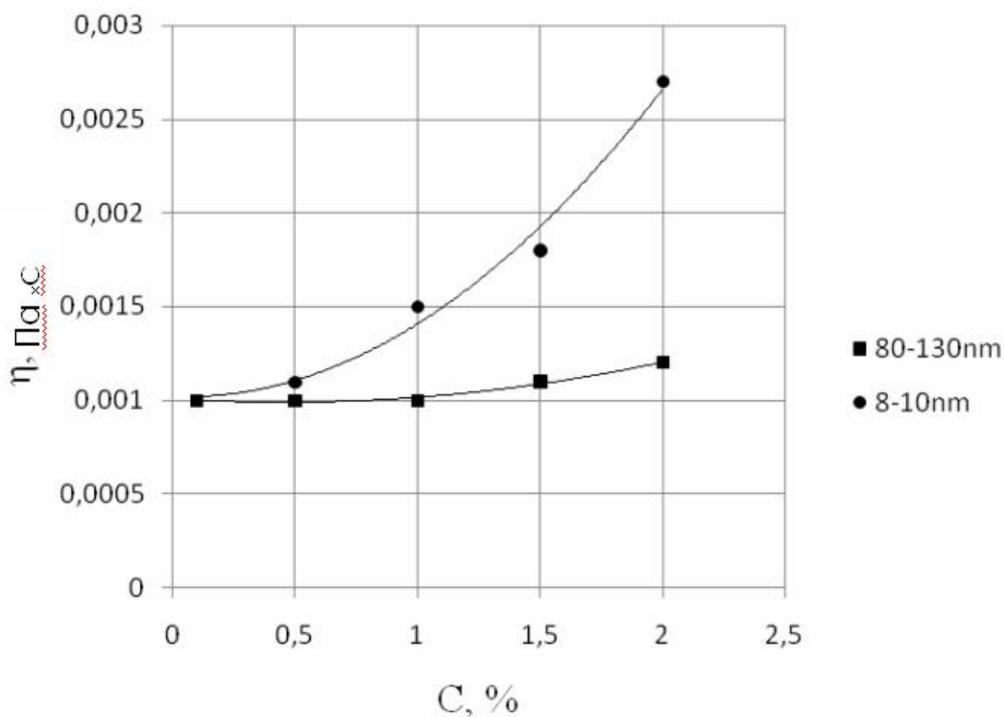


Рис. 5. Зависимости вязкости суспензий от концентрации бентонита

концентрации установлены плотности и построены графики зависимостей полученных значений от концентрации (рис. 6). Как следует из динамики кривых, влияние концентраций на увеличение плотности суспензий очевидно.

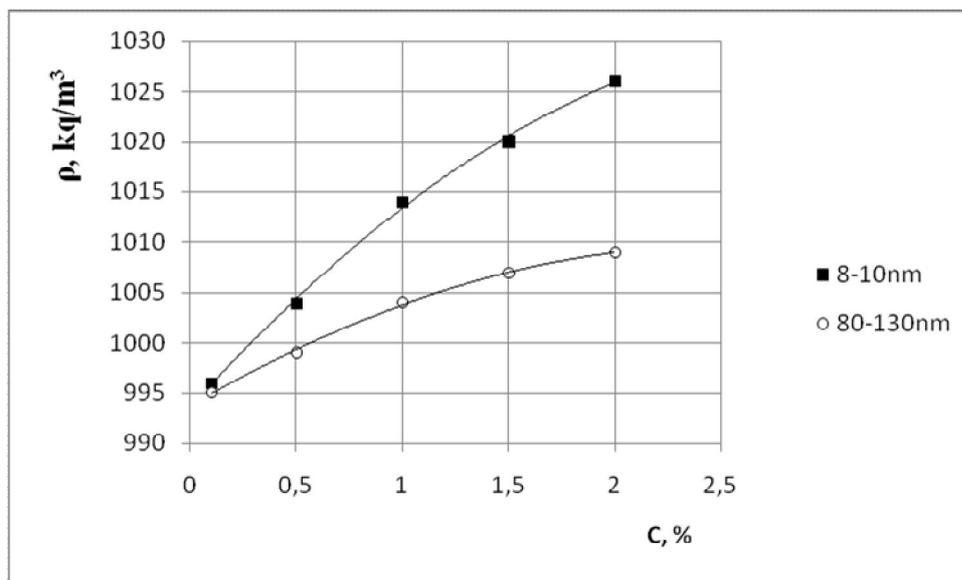


Рис. 6. Зависимости плотности суспензий от концентрации бентонита

ƏSAS NƏQLƏR - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Юсифзаде, Э. Шахбазов. Разработка и внедрение нанотехнологий в нефтегазодобыче, Баку, 2011, 108 стр.
2. Э.К. Шахбазов, О.А. Дышин. Научные основы системы «НАНОПАВ» для бурения и добычи нефти и газа, Баку, 2011, 59 стр.
3. Э. Шахбазов. Нанотехнологии в нефтяной промышленности, Баку, 2012, 231 стр.
4. А. Мирзаджанзаде, А. Магеррамов, Р. Абдуллаев, Х. Юсифзаде, Э. Шахбазов и др. Научные основы разработки и внедрения нанотехнологий в нефтяной промышленности. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения, Издательство Юнеско, Москва, 2011, стр. 554-571.
5. Шахбазов Э.К., Кязимов Э.А. Нанотехнологии для управления свойствами триботехники бурения скважин на нефть и газ. Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2010, №8, стр. 15-18.
6. А.Л.Шабанов, Э.Э. Рамазанова. Новые процессы в борьбе с гидратообразованием углеводородных газов. Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2002, №6, стр. 51-54.
7. Патент Азербайджанской Республики, № I 2008 0069. Состав для повышения добычи нефти в старых эксплуатационных нефтяных скважинах. А.Х. Мирзаджанзаде, А.Б. Магеррамов, Х.Б.Юсифзаде, (51) E21B 43/22 (2006.01).
8. А.Х. Мирзаджанзаде и др. Гидравлика глинистых растворов. М., «Недра» 1966.
9. У. Л. Уилкинсон. Неньютоновские жидкости. Перевод с англ. М., изд-во «Мир», 1964.
10. Г. Л. Фриш, Р. Симка. Реология. М., ИЛ, 1962.
11. А.Х. Мирзаджанзаде, З.М. Ахмедов, Р.С. Гурбанов. Физика нефтяного пласта. Баку, «Маариф», 1983, 330 стр.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЙ СУСПЕНЗИЙ НАНОБЕНТОНИТА

Э. Шахбазов, Г. Гаджиев, С. Гаджиев, Х. Гусейнли
SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

Исследована реология водных суспензий сырьевого и обогащенного бентонита. Определено, что при добавлении в воду бентонита, она ведет себя как неньютоновская жидкость.

Анализ реологических параметров обогащённого бентонита показал, что после обогащения бентонита его вязкопластичные свойства ещё более усиливаются.

Выяснено, что с увеличением количества бентонита в суспензии, его начальное напряжение сдвига, вязкость и плотность увеличиваются, причём значения этих показателей у суспензий с обогащённым бентонитом выше, чем у соответствующих показателей суспензий на сырьевом бентоните.

STUDY OF RHEOLOGY OF NANOBENTONIT SUSPENSIONS

E. Shaxbazov, G. Gadzhiev, S. Gadzhiev, H. Huseynli
SOCAR, the Department of Nanotechnology, Baku, Azerbaijan

SUMMARY

The rheology of aqueous suspensions and enriched raw bentonite was investigated. It was determined that when added to water, bentonite behaves as a non-Newtonian fluid.

Analysis of the rheological parameters of enriched bentonite showed that after enrichment of bentonite its visco-plastic properties are further enhanced.

It was found that with increasing amounts of bentonite slurry, its initial shear stress, viscosity and density increase, and what is more the values of these parameters in suspensions with enriched bentonite are higher than the corresponding figures in suspensions with raw bentonite.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ НАНОБЕНТОНИТОВЫХ СИСТЕМ

Э. Шахбазов, Г. Гаджиев, Ф. Велиев

SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан, [Hacan.Hacisoy@socar.az]

Поскольку бентонит широко применяется в различных технологических операциях в нефтедобыче, особое значение приобретает его обогащение и изучение ряда параметров.

Данная работа посвящена исследованию процесса набухания сырьевого и обогащенного бентонита.

Бентонит относится к глинам, в составе которых имеется группа минералов монтмориллонита. Такие глины, как полиминеральные, полидисперсные соединения алюмосиликатов в контакте с водой образуют смесь, переходящую в пластическое состояние. В сухом состоянии они сохраняют присущую им форму и обладают высокой твердостью, а после обжига твердеют как камень. В глинах содержится до 10% воды - это показатель их естественной влажности [1].

Одной из основных особенностей глин, отличающее их от остальных горных пород, их химический, минералогический, гранулометрический состав и, в результате физикохимического взаимодействия, возникновение свойства самодиспергирования. Как было отмечено, глина в отличие от других горных пород в сухом состоянии отличается большой твердостью. При длительном соприкосновении с водой или другими полярными жидкостями неглинистых пород, их механическая прочность практически остается неизменной, но глины в этом положении сами собой диспергируясь, теряют прочность и переходят в другое физическое состояние – пластичную полужидкость, а при избыточном разжижении – в состояние суспензии. Таким образом, гидратизированная глина обладает механическими свойствами пластичности, эластичности и устойчивости.

Установлено, что набухание глины носит осмотический характер и, в большинстве случаев, это происходит за счет разницы концентраций солей находящихся в воде с раствором, находящимся в порах. Процесс набухания продолжается с увеличением гидратизированного ионного слоя, находящихся на поверхности глинистых частиц породы, имеющих большую удельную поверхность. Установлено, что с уменьшением минерализации воды контактирующей с породой, набухание глины увеличивается. В результате проведенных исследований стало известно, что при набухании глины нарушается линейный закон фильтрации и в это время обнаруживаются нелинейные эффекты.

Для исследования набухания глины используется обычно прибор Жигача-Ярова [2]. Отметим, что основанный на измерении отклонения стрелки мессуры этот прибор отличается своей высокой точностью, что позволяет определить с достаточной точностью (максимальное набухание в системе твердая частица-жидкость при достижении равновесия) начальный и конечный объемы.

Схема прибора показана на рис. 1. Он состоит, в основном, из следующих частей: 1 – мессура (индикатор схожий с часовым механизмом); верхней крышки – 2; стакана -3; цилиндра – 4; поршня -5; оси поршня – 6; конусообразных центров -7; металлического стержня –8 и крепежных болтов – 9.

Принцип работы прибора достаточно прост. Стрелка мессуры с помощью регуляторов совмещается с нулевой отметкой. На дно цилиндра размером с его диаметр устанавливается круглая фильтровальная бумага. Поскольку фильтровальная бумага обладает набухаемостью, ее толщина заранее определяется, и она с помощью поршня, усаживается на дно цилиндра по его диаметру. После этого исследуемый образец точно отвешивается,

кладется на бумагу в цилиндре и сверху вновь кладется фильтровальная бумага. Верхняя поверхность образца, слегка уплотняясь, выравнивается. Следует отметить, что для выхода воздушных пузырьков на корпусе цилиндра между образцом и его дном имеются маленькие отверстия. Во время определения начальной высоты образца, толщина находящихся на нем верхних и нижних фильтров вычитывается. Во время опыта должен быть обеспечен свободный ход поршня. Только после этого цилиндр со своей осью и верхней крышкой с помощью регуляторов центрируясь, соединяется с ножкой мессуры, затем полностью собранный прибор устанавливается в стакан с жидкостью для проведения исследований. Установлено, что количество жидкости, образующей набухание, точнее находящейся в соприкосновении с глиной и являющейся причиной расширения ее частиц, не зависит от пористости образца [1]. Исследованы изменения объема образцов, имеющих одинаковую массу, но по-разному уплотненных образцов из глиняного порошка. Изготовленный образец опускают в дистиллированную воду и определяют начальную до опыта и после конечный объемы.

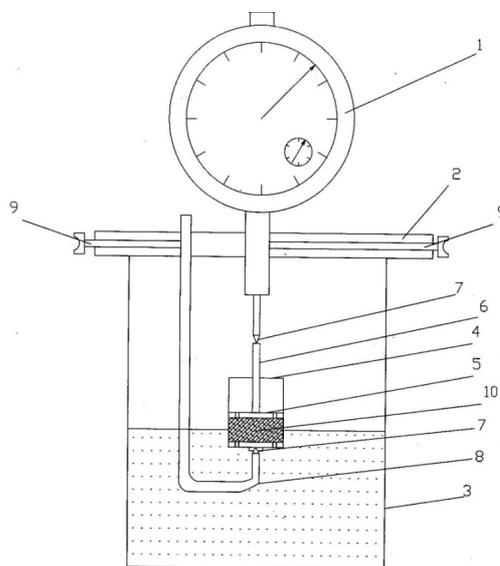


Рис.1. Прибор для изучения набухания глины

По полученным данным строятся зависимости между начальным (V_n) и конечным (V_k) объемами набухания (рис. 2). Как видно из рисунка упомянутая кривая получается в виде прямой, которая после продолжения до оси ординат отсекает от нее часть в виде отрезка a и составляет с ней угол β . Отсюда определяется величина набухания ($K_{наб}$):

$$K_{наб} = \frac{\rho a}{m} + tg\beta - 1 \quad (1)$$

где:

$K_{наб}$ - отношение объема жидкости в замоченном образце ($V_ж$) на объем частиц (V_0) в сухом виде, коэффициент набухания;

ρ - плотность сухой глины, $кг/м^3$;

m -масса образца, $кг$;

$tg\beta$ - коэффициент, показывающий долю сухих пор сухой части образца относительно набухших пор;

a - коэффициент, зависящий от особенностей глины и от $tg\beta$.

Следует отметить, что угол наклона прямой, полученной в результате опытов, для какой-либо глины величина постоянная и не зависит от добавления в воду химических

реагентов или каких-либо других добавок. Длина отрезка, отсекаемая от оси ординат меняется в зависимости от особенностей глины и добавляемых в воду реагентов.

Тангенс угла β можно найти как :

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{V_{\text{наб}1} - V_{\text{наб}2}}{V_{\text{нач}1} - V_{\text{нач}2}} \quad (2)$$

При известных значениях $\operatorname{tg}\beta$ для определения $K_{\text{наб}}$ глины в воде, в которую добавили какой-либо химический реагент, достаточно найти 2-3 точки в зависимости $V_{\text{наб}} = f(V_{\text{нач}})$. В связи с этим значение $K_{\text{наб}}$ можно найти из следующего выражения:

$$K_{\text{наб}} = \frac{V_{\text{наб}} - V_0}{V_0} - \frac{V_{\text{нач}} - V_0}{V_0} \operatorname{tg}\beta \quad (3)$$

где: $V_0 = \frac{m}{\rho}$ – объём сухих глинистых частиц, м^3 .

Таким образом, завершён цикл исследований по приведённой выше методике и на приборе по изучению процесса набухания сырьевого и обогащённого бентонита.

Как было отмечено, основная часть бентонита и нанобентонита состоит из монтмориллонита. Монтмориллонит обладает многослойной структурой, толщина каждого слоя которого равна 0,96 нм или $9,6 \text{ \AA}$ [3]. В зависимости от типа монтмориллонита в межслойном пространстве располагаются ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Схематично это можно представить следующим образом (рис. 3):

Скорость и интенсивность набухания бентонита в водной среде определённым образом зависит от находящихся в межслойном пространстве ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Так, бентонит в межслойном пространстве которого имеются ионы Na^+ и K^+ полностью и быстро набухает, а имеющий ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} медленно и трудно набухает. В лабораторных условиях исследованы набухание сырьевого и обогащенного бентонита в зависимости от времени. Это событие схематично можно представить следующим образом (рис 4).

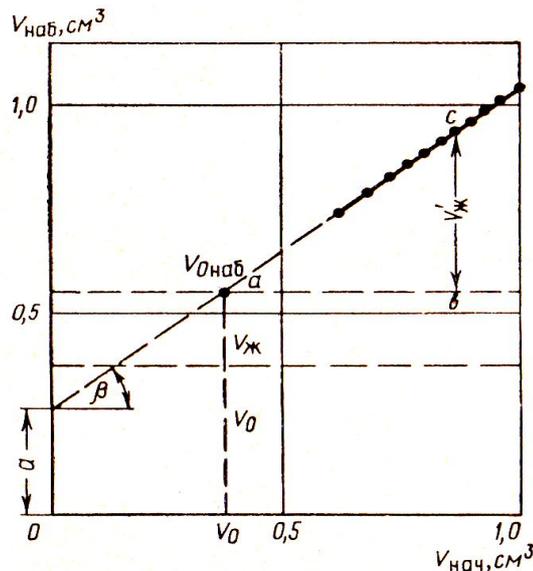


Рис. 2. Зависимость между набухшим и начальным объемами бентонитовой глины

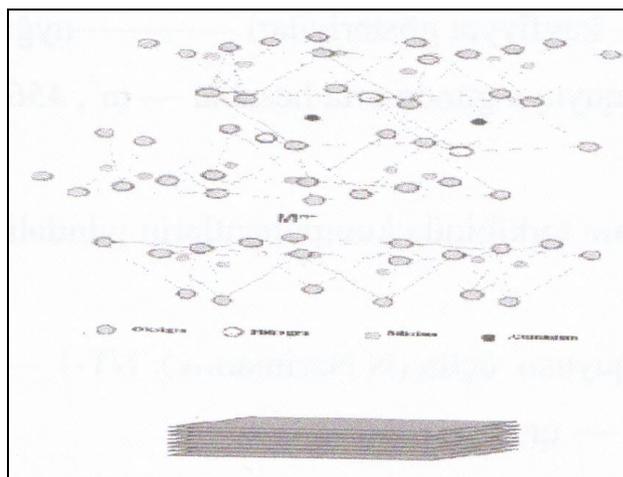


Рис 3. Строение монтмориллонита

Как видно из графика процесс набухания проходит в два этапа. Первый этап характеризует постепенное набухание бентонита. То есть, молекулы воды (H_2O) в это время в результате гидратации с катионами в межслойном пространстве происходит постепенное набухание [4]. В схематичном виде это можно представить следующим образом (рис 5).

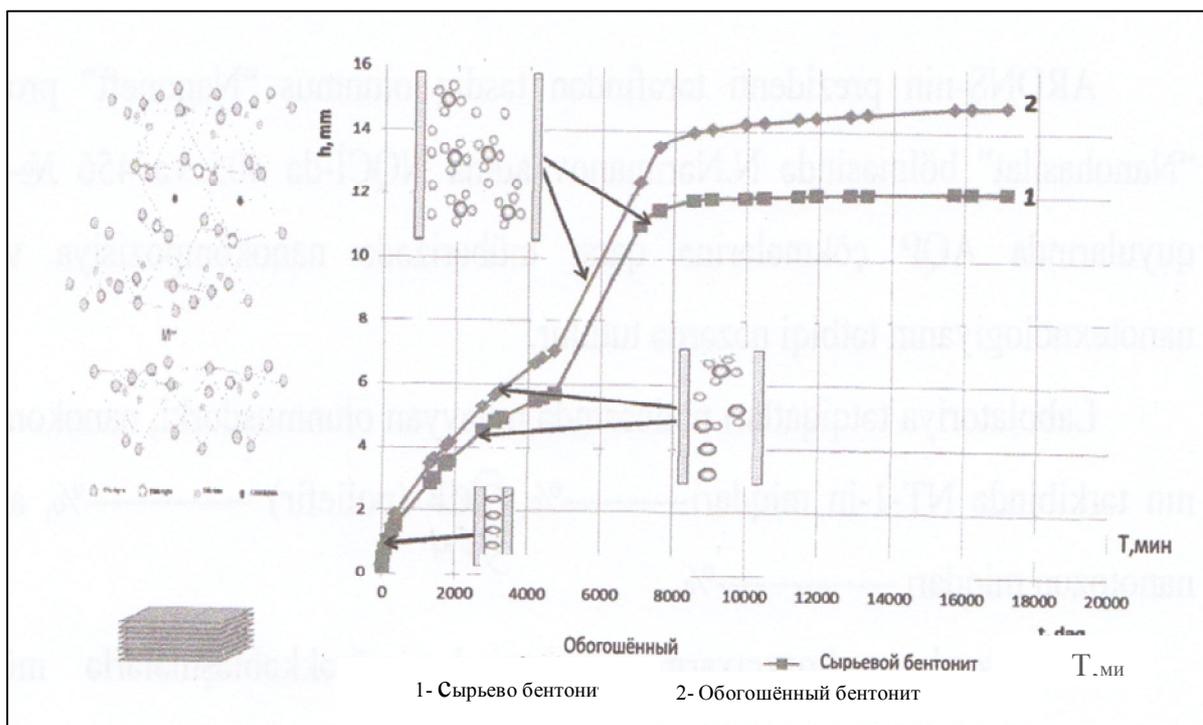


Рис 4. Динамика набухания сырьевого и обогащенного бентонита.

Из графика становится ясно, что в результате нарушения ионных связей между атомами кислорода монтмориллонита и находящихся в межслойном пространстве ионов металла (катионы) в результате гидратации обрываются.

Вторая часть графика указывает на скачок в процессе набухания. Это объясняется тем, что при гидратации ионов металла межслойное пространство увеличиваясь,

обеспечивает полное проникновение молекул воды (H₂O) и, таким образом, ионные связи в межслойном пространстве монтмориллонита полностью обрываются [3].

Это событие схематично можно представить следующим образом (рис.6).

Этим процесс набухания завершается. В это время между слоями монтмориллонита фактически никаких взаимосвязей нет. Постоянный участок на графике набухания указывает на конечные размеры наночастиц. На обоих этапах первая кривая относится к набуханию сырьевого, а вторая кривая к набуханию монтмориллонита расстояние между кривыми характеризует процесс очищения бентонита.

Поскольку темпы набухания, как у сырьевого, так и у обогащенного бентонита на каждом этапе неодинаковы, математические модели этих процессов также различаются между собой.

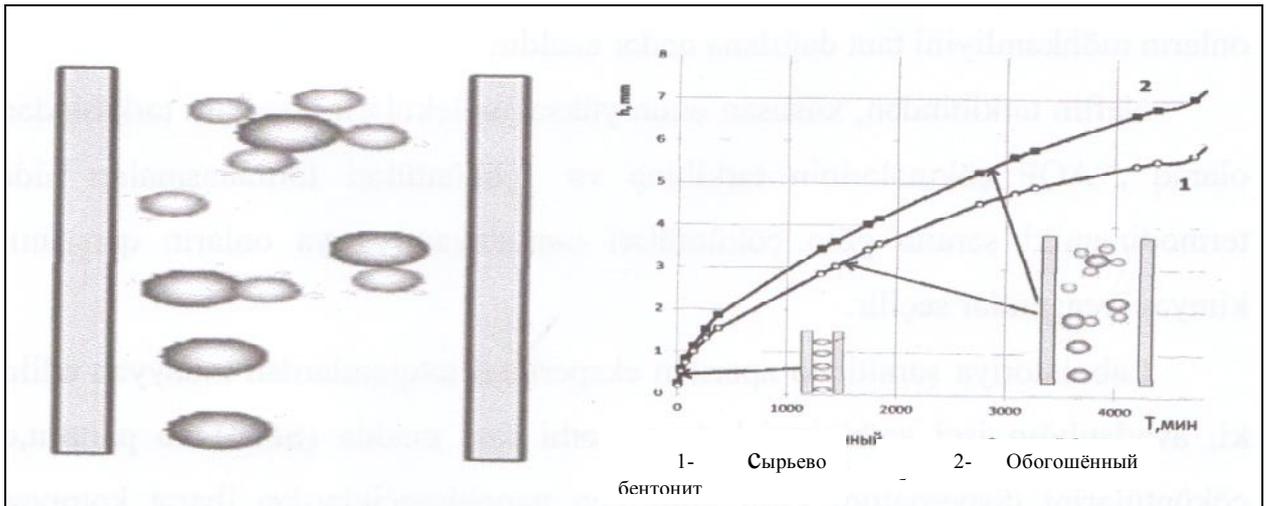


Рис.5. Динамика набухания на I этапе сырьевого и обогащенного бентонита.

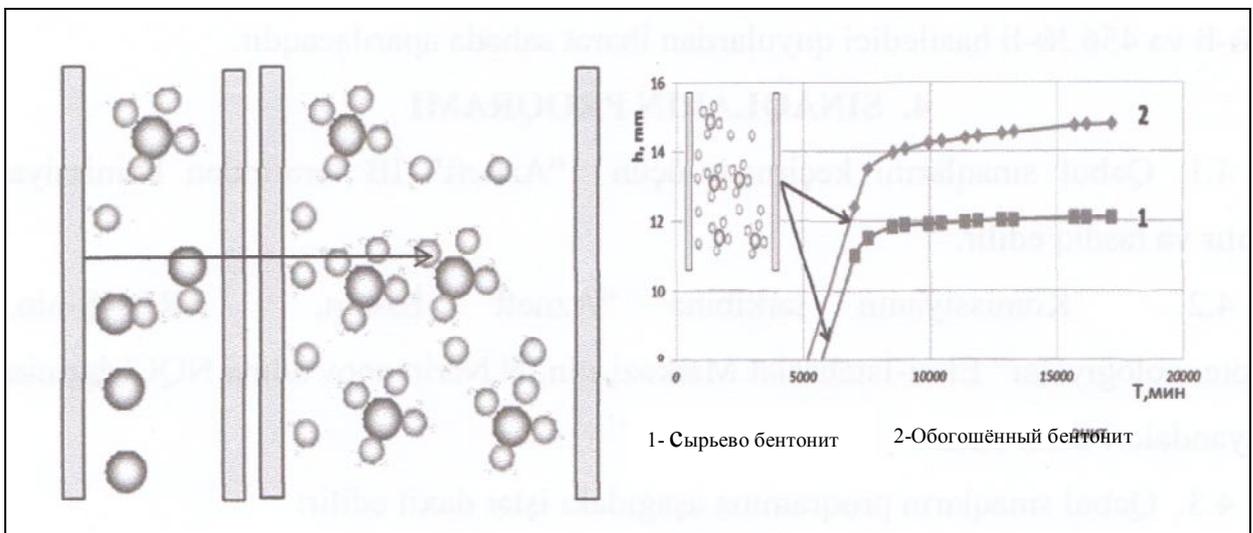


Рис.6. Динамика набухания сырьевого и обогащенного бентонита на 2-мэтапе

Так, для первого этапа модель имеет вид:

$$Y=aX^b,$$

а для второго:

$$Y=aX^2+bX+c,$$

здесь a , b и c постоянные коэффициенты. Их значения даны в таблице:

Таблица

коэффициенты	Модель 1-гоэтапа		Модель 2-гоэтапа	
	$Y=aX^b$		$Y=aX^2+bX+c$	
	Сырьё	Обогащённый	Сырьё	Обогащённый
a	0.0657	0.061	$-5 \cdot 10^{-9}$	$-6 \cdot 10^{-8}$
b	0.5065	0.5348	0.0004	0.0021
c			9.0855	-2.5114

Таким образом, обогащение бентонита и исследование его свойств показывает, что разработка и изготовление жидких систем на основе нанобентонита целесообразно и их использование в технологических операциях в процессах нефтедобычи, возможно.

ԶՕՅՁԵՐՆԵՐԸ - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Городнов. Физико – химические методы предупреждения осложнений в бурении. Москва, «Недра», 1977, 280 стр.
2. К. Ф. Жигач, А. Н. Яров. Об оценке набухаемости глин. «Нефть и газ», 1959, № 10, стр.13-18.
3. D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Polymer 49 (2008) 3187–3204.
4. <http://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=Clay+Minerals+and+Soil+Structure%2Bppt&source=web&cd=1&ved=0CEoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fteaching.ust.hk%2F~civl270%2FClass270%2Ftopic4.ppt&ei=ZJsjUNygL47jtQa69YHADg&usg=AFQjCNHiMv0w0AqufzbRE8O9hv52XxVa9A>.

STUDY OF THE PROCESS OF SWELLING OF NANOBENTONITE SYSTEMS

E. Shaxbazov, Mr. Hajiyev, F. Veliyev

SOCAR, the Department of Nanotechnology, Baku, Azerbaijan

SUMMARY

The process of swelling of bentonite had been investigated. It was found that the process of swelling of row and as well of enriched bentonite occurs in two stages. At each stage swelling of enriched bentonite is more intense.

It is determined that abrupt swelling at the second stage of the process is due to the complete breakage of ionic bonds as a result of hydration in the interlayer space of sodium ions.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ НАНОБЕНТОНИТОВЫХ СИСТЕМ

Э. Шахбазов, Г. Гаджиев, Ф. Велиев

SOCAR, Департамент Нанотехнологий, Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

Исследован процесс набухания бентонита. Выяснено, что как у сырьевого, так и у обогащённого бентонита процесс набухания происходит в два этапа. В каждом из этапов набухание обогащённого бентонита происходит более интенсивно.

Определено, что набухание скачком на втором этапе происходит за счёт полного обрыва ионных связей в результате гидратации в межслойном пространстве ионов натрия.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА

Цинцкаладзе Г.П., Цицишвили В.Г., Бурджанадзе М.Н., Кордзахия Т.Н., Шарашенидзе Т.В.

Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили

Каталитические свойства цеолитов в реакциях окисления молекулярным кислородом связывают с каталитическим действием катионов переходных металлов или с образовавшимися при их введении в цеолитную решетку кислотными центрами [1,2].

Применение никелевой, кобальтовой, медной и марганцевой форм клиноптилолита в этом процессе показало существенную роль природы катиона [3]. Изменение соотношения продуктов реакции, температурного интервала ее протекания, а также значений энергий активации процесса для разных катионных форм позволило сделать вывод об определяющей роли катионов в активности и селективности клиноптилолитов в окислительном дегидрировании метанола. После исследования ученые доказали, что на этот процесс оказывают воздействие много параметры. Однако на основании совокупности имеющихся данных можно заключить, что решающее влияние на активность в процессе окислительного дегидрирования метанола оказывают природа и количество содержащегося в цеолите катиона, менее существенную роль играет строение кристаллической решетки и модуль цеолита [4,5].

Известно [6], что цеолиты имеют в своем составе различающиеся по силе кислотные центры, как апротонные (атомы трехкоординационного алюминия, полизарядные и однозарядные катионы), так и протонные (гидроксильные группы, связанные с атомами кислорода решетки в разных кристаллографических позициях $-O_I$, O_{III} – и локализованные в поле полизарядных катионов). Для выяснения роли протонных центров в окислительном превращении метанола настоящие исследователи исследовали водородные формы высококремнеземных синтетических цеолитов – эрионита, типа L и прородных цеолитов – эрионита, шабазита, морденита и клиноптилолита.

Для изучения природы адсорбционных центров этих цеолитов были сняты ИК-спектры в области валентных и деформационных колебаний молекул H_2O .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Испытания каталитической активности проводили в проточном режиме. Навеску катализатора (0,2000г) и зернение 0,25-0,5мм помещали между слоями измельченного кварца. Предварительно катализаторы обрабатывали при $400^{\circ}C$ в токе сухого и очищенного воздуха в течение 4ч. Подачу реагентов осуществляли в виде паровоздушной смеси. Продукты реакции отбирали с помощью крано-дозатора и анализировали хроматографически. Для анализа CH_2O , H_2O , $(CH_3)_2O$, CH_3OH и $CO+CO_2$ применяли колонку длиной 2м с порпаком N, для анализа на раздельное содержание CO и CO_2 – колонку длиной 3м с углем СКТ.

Анализ проводился при $120^{\circ}C$ и скорости газо-носителя (геля) 40мл/мин. ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-20 после вакуумирования образца в течение 2ч при заданной температуре.

Химический состав исходных и водородных форм цеолитов, которые получали из аммонийных форм, приводится ниже.

Эрионит природный (Эпр.).

Исходный $0,28K_2O \cdot 0,33Na_2O \cdot 0,46CaO \cdot 0,07MgO \cdot 0,09Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6,64SiO_2 \cdot 1,9H_2O$.

H-форма. $0,16K_2O \cdot 0,16Na_2O \cdot 0,17CaO \cdot 0,05Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 7,1SiO_2 \cdot 4,3H_2O$.

Шабазит (Ш).

Исходный $0,09\text{K}_2\text{O} \cdot 0,43\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,42\text{CaO} \cdot 0,13\text{MgO} \cdot 0,1\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,48\text{SiO}_2 \cdot 5,35\text{H}_2\text{O}$.
 Н-форма. $0,08\text{K}_2\text{O} \cdot 0,07\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,21\text{CaO} \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,73\text{SiO}_2 \cdot 4,26\text{H}_2\text{O}$.

Клиноптилолит (Кл.).

Исходный $0,14\text{K}_2\text{O} \cdot 0,42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,55\text{CaO} \cdot 0,29\text{MgO} \cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,27\text{SiO}_2 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$.
 Н-форма. $0,25\text{K}_2\text{O} \cdot 0,16\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,45\text{CaO} \cdot 0,33\text{MgO} \cdot 0,01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,49\text{SiO}_2 \cdot 4,23\text{H}_2\text{O}$.

Морденит (М).

Исходный $0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 0,44\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,81\text{CaO} \cdot 0,22\text{MgO} \cdot 0,27\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,9\text{SiO}_2 \cdot 4,89\text{H}_2\text{O}$.
 Н-форма. $0,24\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,39\text{CaO} \cdot 0,18\text{MgO} \cdot 0,09\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,4\text{SiO}_2 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$.

Эрионит синтетически (Эс.).

Исходный $0,3\text{K}_2\text{O} \cdot 0,56\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,65\text{SiO}_2 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$.
 Н-форма. $0,15\text{K}_2\text{O} \cdot 0,12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,79\text{SiO}_2 \cdot 6,23\text{H}_2\text{O}$.

Цеолит типа L (L).

Исходный $0,4\text{K}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{SiO}_2 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$.
 Н-форма. $0,26\text{K}_2\text{O} \cdot 0,05\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,8\text{SiO}_2 \cdot 5,03\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ИК-спектров цеолитных катализаторов позволило получить некоторые сведения о природе активных центров, ведущих превращение метанола.

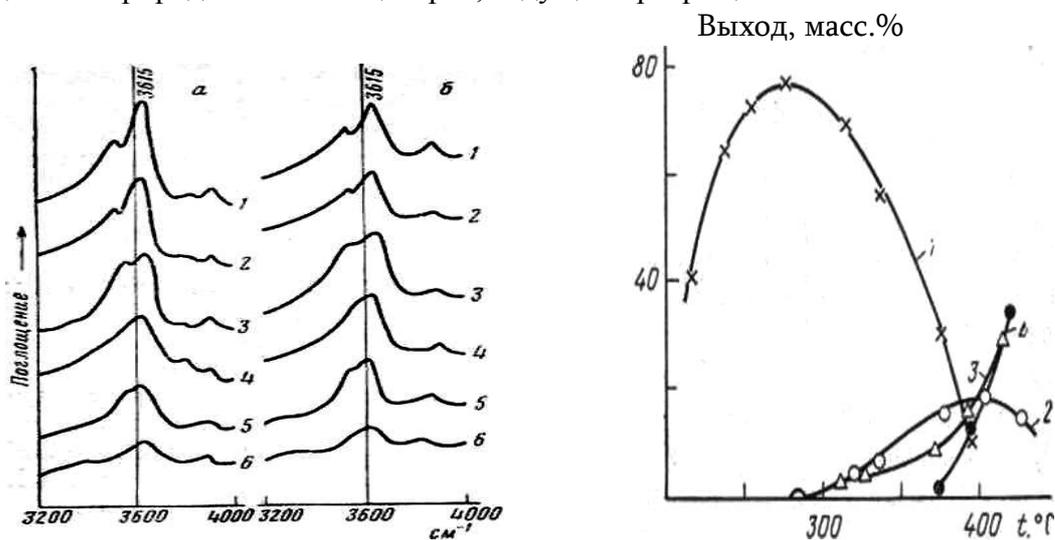


Рис.1

Рис.2

Рис.1. ИК-спектры водородных форм цеолитов, вакуумированных 2 ч при 300 (а) и 400⁰С (б): 1 – Эс, 2 – Эпр, 3 – Ш, 4 – М, 5 – Кл, 6 – L

Рис.2. Зависимость выходов продуктов реакции на водородной форме природного шабазита от температуры: 1 – (CH₃)₂O, 2 – CH₂O, 3 – CO₂, 4 – CO

При постепенном повышении температуры вакуумирования в ИК-спектрах аммонных форм изученных цеолитов наблюдаются следующие закономерности. В интервале 20-300⁰С наблюдаются полосы 1440 и 3230см⁻¹, относящиеся в к ионам аммония, интенсивность которых при увеличении температуры снижается; при 400⁰С эти полосы практически исчезают, что свидетельствует о полной десорбции аммиака. Одновременно происходит резкое усиление полосы ОН-групп, которое достигает наибольшее интенсивности при определенной для каждого образца температуре вакуумирования. Следует отметить, что во всех случаях, за исключением цеолита типа L, полосы, характеризующие образование ОН-группы, имеют максимумы при частоте около 3615см⁻¹, что говорит об идентичности природы протонных кислотных центров в рассматриваемых высококремнезиевых цеолитах (рис.1). При дальнейшем повышении температуры начинает преобладать процесс дегидроксилирования, и при 550⁰С рассматриваемая полоса

характеризуется весьма низкой интенсивностью. Водородная форма эрионита начинает дегидроксилироваться несколько раньше, чем морденита и клиноптилолита. Это следует объяснить, по-видимому, более открытой кристаллической структуры эрионита, чем, например морденита.

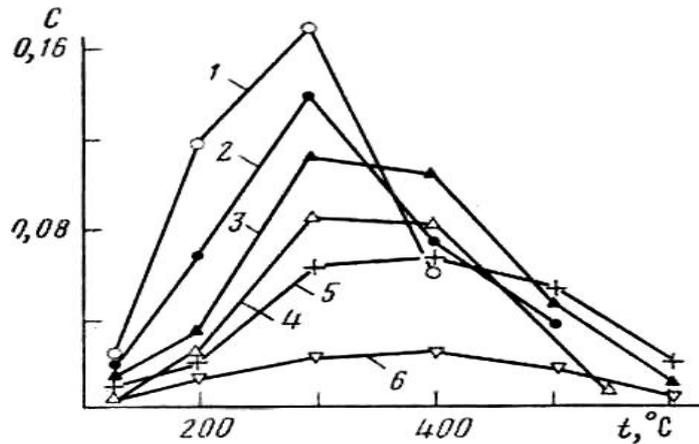


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации (C) гидроксильных групп от температуры 1-Э_с, 2- Э_{пр}, 3 - Ш, 5 - М, 6 - L

Несколько другая картина наблюдается в ИК-спектрах водородной формы цеолита типа L. В этом случае вакуумирование при 350⁰С ведет к образованию сравнительно слабой полосы 3635см⁻¹, что, вероятно, связано с низкой способностью обменокатионов калия на другие катионы в этом цеолите.

Особо следует отметить близкие свойства синтетического и природного эрионитов.

В процессе получения H-форм происходит также деалюминирование цеолитов, о чем свидетельствуют данные химического анализа (наблюдается рост модуля) и ИК-спектроскопического исследования. Известно, что с уменьшением относительного содержания алюминия в алюмосиликатах происходит сдвиг в низкочастотную область полосы антисимметричных валентных колебаний Si-O-Si(Al) с максимумом в области 1000-1100 см⁻¹ [7]. Так, при обработке цеолитов при 600⁰С максимум этой полосы в спектре смещается по сравнению со спектром исходного шабазита от 1042 до 1061 см⁻¹, в спектре клиноптилолит от 1062 до 1069, Э- от 1065 до 1075 и М-от 1069 до 1076 см⁻¹. Полученные спектральные данные говорят о переходе атомов алюминия из тетраэдров кристаллической решетки цеолита в катонные позиции.

Преобразование спирта в присутствии O₂ на всех изученных высококремнеземных цеолитах идет с образованием диметилового эфира, формальдегида, СО и СО₂. Процесс дегидратации спирта на всех образцах протекает при более низких температурах, чем процесс окислительного дегидрирования (рис. 2). Кривые выхода СН₂О и (СН₃)₂О проходят через максимум при увеличении температуры.

По смещению температурного интервала этих реакции исследованные образцы можно расположить в ряд: Н-Э_с<Н-Э_{пр}<Н-Кл≤ Н-Ш≤ Н-L<Н-М, который совпадает с рядом температур дегидроксилирования образцов, полученным из ИК-спектральных данных (рис. 3). На синтетическом эрионите максимум выхода (СН₃)₂О достигается уже при 250⁰С, а СН₂О - при 380⁰С, на НМ при 380 и 480⁰С соответственно (рис. 2. 4).

Активность в образовании эфира уменьшается в ряду



Практически в этом же ряду уменьшается и концентрация ОН-групп, образующихся после термообработки при 300⁰С



рассчитанная с учетом «толщины» образцов в мг/см^2 [8]. Таким образом, наблюдается зависимость между каталитической активностью в образовании $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ изученных образцов и относительной концентрацией ОН-групп, характеризующих их брэнстедовскую кислотность. Некоторые отклонения связаны со структурными особенностями изученных цеолитов, так как каталитическая активность определяется не только наличием и копцентрацией тех или иных активных центров, но в значительной степени также и их доступностью. Именно этим может быть объяснена самая высокая активность в образовании $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ водородной формы эрионита. Самую низкую активность в этом процессе из всех изученных образцов показал морденит. Такое его поведение обусловлено, вероятно, частичной блокировкой главных каналов структуры морденита катионами, локализующимися в местах, препятствующих диффузии адсорбированных молекул в большие каналы, что было показано при изучении адсорбционных свойств этого цеолита [9].

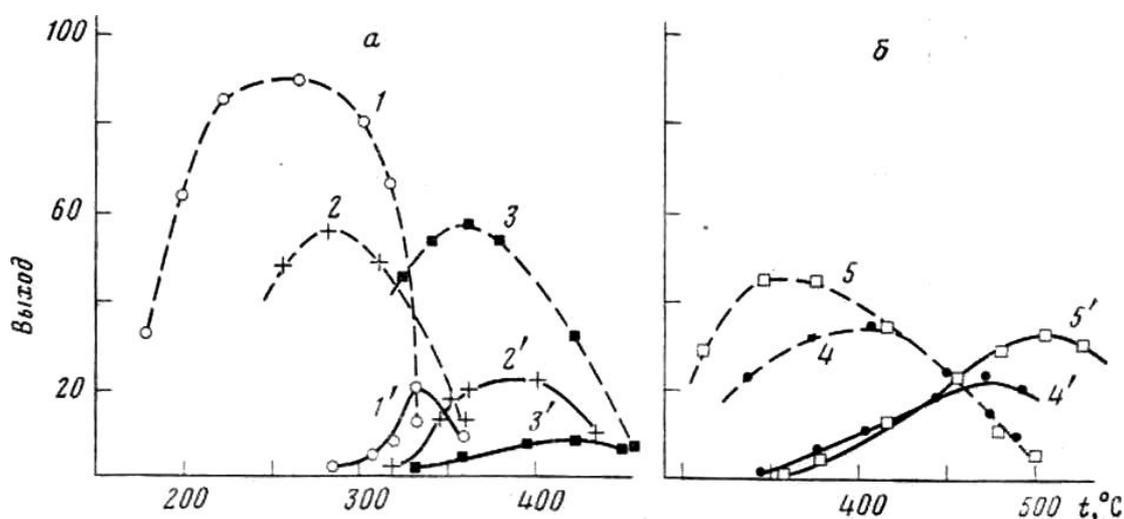


Рис. 4. . Зависимость выхода диметилового эфира (1-5) и формальдегида (1'-5') от $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$, 1-Э_c, 2 – Э_{пр}, 3 – Кл, 4 – М, 5 – L

Наибольшую активность в процессе образования формальдегида показали образцы шабазита и цеолита типа L, выход CH_2O на которых достигает 34% при соотношении $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$. Эти образцы характеризуются примерно одинаковым и минимальным среди изученных цеолитов отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, т. е. максимальным содержанием Al. Из ИК-спектральных данных также следует, что при термообработке образцов максимальное деалюминирование и соответственно максимальное генерирование катионов алюминия происходит у шабазита. Следует отметить также, что при температурах образования формальдегида цеолиты обладают минимальным количеством ОН-групп. Из-за различий структурных типов изучавшихся цеолитов не наблюдается однозначной зависимости процесса окислительного дегидрирования метанола от глубины деалюминирования. Однако ранее [10] была найдена четкая корреляция активности клиноптилолита в указанном процессе со степенью его деалюминирования.

Исследование влияния содержания кислорода в реакционной смеси на активность изучаемых образцов показало, что изменение концентрации O_2 приводит как к изменению соотношения процессов превращения спирта, так и к сдвигу температурных интервалов этих реакций. Так, на цеолите типа L, шабазите и природном эрионите увеличение содержания O_2 в смеси выше отношения, равного трем, приводит к снижению выхода формальдегида, что может быть вызвано блокировкой атомов алюминия за счет увеличения

доли адсорбированного O_2 . Увеличение времени контакта метанола с катализатором приводит к снижению роли процессов окислительно-дегидрирования и дегидратации и увеличению роли процессов окисления спирта до CO и CO_2 .

Таким образом, на основании данных по ИК-спектрам и каталитической активности изученных цеолитов в превращении метанола можно высказать некоторые соображения о природе каталитически активных центров. Эфиобразование и окислительное дегидрирование метанола катализируются различными активными центрами. Наблюдается корреляция между относительным количеством структурных OH -групп и выходом диметилового эфира, т. е. дегидратацию спирта стимулируют брэнстедовские кислотные центры. В процессе окислительного дегидрирования метанола существенную роль играют полизарядные катионы. В декатионированных цеолитах такие катионы могут генерироваться в процессе кислотной и термической обработки при алуминировании каркасного алюминия из решетки цеолита (деалюминирование) и ионного обмена его с катионами натрия.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З., Альтшулер О. В., Виноградова О. Н., Селезнев В. А., Цитовская Н. А. Каталитические свойства цеолитов, содержащих ионы переходных металлов, в реакциях окислительно-восстановительного типа,— Докл. АН СССР, 1971, т.196, № 4, с. 872—875.
2. Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г., Шинкаренко В. Г., Давыдов А. А., Лохов Ю. А., Бобров Н. Н., Ионе К. Г. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами. - В кн.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука. 1977, с.133-154.
3. Грязнова З. В., Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Коридзе З. И., Ахалбедашвили Л. Г. Окислительное дегидрирование метанола на модифицированных клиноптилолитах.- В кн.: Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 203-208.
4. Грязнова З. В., Ахалбедашвили Л. Г. Окислительное дегидрирование метанола на цеолитах типа X, модифицированных кобальтом и никелем. Нефтехимия. 1979, т. 19, № 1. с. 101-106.
5. Ахалбедашвили Л. Г., Цицишвили Г. В., Грязнова З. В., Сидамонидзе Ш. И., Чанкветадзе Б. Г. Превращение метанола на кобальтовых, никелевых и медных цеолитах типа L и морденита. Сообщ. АН ГССР, 1979, т. 94, с. 361— 364.
6. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980, т. 1, 480 с.
7. Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе Г. П., Чарквиани М. К. Влияние термообработки на ИК-спектры некоторых синтетических и природных цеолитов в области частот колебаний каркаса. Докл. АН СССР. 1983, т. 273, №6, с. 934-939.
8. Чарквиани М. К., Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе Г. П. Инфракрасные спектры и дегидратация высококремнистых цеолитов. • В кн.- Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978. с. 119-122.
9. Цицишвили Г. В. Адсорбционные, хроматографические и спектральные свойства высококремнистых молекулярных сит. Тбилиси: Мецниереба. 1979, с. 48.
10. Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе Г. П., Чарквиани М. К., Нефедова А. Н., Грязнова З. В. Влияние декатионирования клиноптилолитов на превращения метанола. - Докл. на II Всес. конф. Исследование и применение цеолитов в народном хозяйстве. Тбилиси, 1981.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА

Цинцкаладзе Г.П., Цицишвили В.Г., Бурджанадзе М.Н., Кордзахия Т.Н., Шарашенидзе Т.В.
Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Исследовано превращение метанола в присутствии кислорода на водородных формах синтетических цеолитов типа L и эрионита и природных цеолитов — эрионита, шабазита, морденита и клиноптилолита. Метанол превращается в диметиловый эфир, формальдегид и оксиды углерода. Указанные процессы протекают на различных активных центрах. На основании данных о каталитической активности и ИК-спектроскопии сделан вывод об участии в процессе дегидратации главным образом брэнстедовских кислотных центров. В окислительном дегидрировании ведущая роль принадлежит полизарядным катионам.

STUDY OF ACTIVE CENTERS OF DECATIONATED ZEOLITES IN OXIDATIVE TRANSFORMATION OF METHANOL

Tsintskaladze G.P., Tsitsishvili V.G., Burdjanadze M.N., Kordzakhia T.N., Sharashenidze T.V.
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Transformation of methanol in presence of oxygen on hydrogen forms of L type synthetic zeolites - erionite, shabazite, mordenite and clinoptilolite - had been studied. Methanol changes into dimethyl ether, formaldehyde and carbon oxides. The stated processes take place on various active centers. Based on catalytic activity data and results of IR spectrometry analysis it is concluded that dehydration process occur mainly on Bronsted acidic centers. The leading role in oxidative dehydration belongs to multi-charge cations.

ОСАЖДЕНИЕ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Н. Мамулаишвили *, Т. Мамедова **, Т. Хитаришвили ***

* *Университет Шота Руставели. Батуми Грузия*

** *НИИ Нефтехимических процессов. Баку Азербайджан*

*** *Грузинский технический Университет*

Отработанные нефтяные масла являются одним из существенных источников загрязнения окружающей среды. Во всех отраслях народного хозяйства расходуется большое количество моторных масел, которые в процессе эксплуатации окисляются, и становятся непригодными. В мировой практике отработанные моторные масла (ОММ) собирают и подвергают регенерации, что является экономически выгодным и экологически целесообразным.

Отработанные моторные масла (ОММ) представляет собой смесь компонентов, которая кроме основного базового масла содержит функциональные присадки, мелко-дисперсные механические примеси и продукты окисления. В зависимости от режима и длительности эксплуатации ОММ достигает разных степеней загрязнения. При высокой степени загрязнения очистку ОММ проводят многократно разными способами.

В данной работе рассмотрены вопросы осаждения асфальто-смолистых соединений ОММ марки < Castrol 15 W-40>, средней загрязненности.

Исходные физико-химические параметры ОММ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика ОММ марки ,<Castrol 15 W-40>

	Наименование параметров	Метод тестирования		Единица Измер.	После	
					500 км.	1200.Км.
1	Плотность 15 ⁰ С /20 ⁰ С	ASTM D 1298	ГОСТ 3900-85	Г./см ³	0,87	0,88
2	Кин. Вязкость при 40 ⁰ С	ASTM D 445-06	ГОСТ 33-85	Мм ² / сек.	79,6	76,8
3	Кин. вязкость при 100 ⁰ С	ASTM D445-06	ГОСТ 33-85	Мм ² / сек	11,7	9,85
4	Кислотное число		ГОСТ 5985-79	мгКОН/г	2,55	2,91
5	Общая щелочность	ASTM D2896	ГОСТ 11362	мгКОН/г	5.3	5.2
6	Температура вспышки	ASTM D 92	ГОСТ 4333-87	⁰ С	208	199
7	цветность	ASTM D1500-98	ГОСТ 20284	ЦНТ единица	>8,5	>8,5
8	Содержание воды	ASTM D6304-00	ГОСТ 2477	%	Сл.	Сл.
9	Сульфатная зольность	ASTM D874	ГОСТ 12417	%	2,3	2,38
10	Диэлектрич. проницаемость				2,46	2,68

Асфальт-смолистые вещества (АСВ) нефти и нефтяных остатков представляет собой гетероароматические соединения, которые, кроме углерода и водорода, содержат серу, азот, кислород и металлы, такие, как ванадий, никель, железо, молибден и т.д.

Содержание АСВ в тяжелых нефтяных остатках колеблется в довольно широком диапазоне: от 40 до 60 %. В зависимости от вида нефти, фракции, перегоняющиеся выше 400-450 °С, могут полностью состоять из гетероароматических соединений [1].

Выделение индивидуальных асфальто-смолистых веществ из тяжелых нефтяных остатков возможно лишь с применением экстрагентов. В зависимости от экстрагента асфальт-смолистые вещества делятся на следующие группы [2]

- нейтральные смолы, растворимые в легком бензине (петролейном эфире);
- асфальтены, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в бензоле;
- карбены, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде;
- карбоиды - вещества, практически ни в чем не растворимые;
- асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — вещества кислого характера, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в спирте.

На рис.1 приведены фрагменты разных гетероциклических соединений, содержащих один, два и три ароматических или гетероароматических кольца.

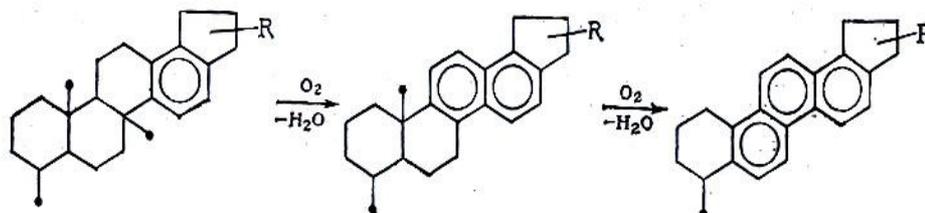


Рис.1 Фрагменты гетероциклических соединений,

Для восстановления эксплуатационных свойств ОММ нами были опробованы разные методы обработки: центрифугирование, кислотнo-щелочная очистка, адсорбционная очистка, осаждение коагулянтами. Наилучшие результаты были получены при использовании композиционных смесей химических реагентов. В качестве химических реагентов были использованы смеси органических и неорганических кислот (3-4), которые обеспечили осаждение гетероциклических соединений ОММ. Процесс экстракции проходил в несколько стадий. При настаивании образовывались слой масла и густой черный слой. Очищенное масло пропускали через колонку с K_2CO_3 для полной нейтрализации. Оптимальные режимы технологических параметров процесса экстракции ОММ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Технологические параметры при очистке ОММ методом экстракции

Наименование экстрагента	Тем-ра T °С,	Соотношение экстрагент/сырье	Время контакта минут	Время Настаивания. минут
экстрагент-I	10- 20	1:40	20	15– 17
экстрагент -II	Окр.ср.	1:25	20	30– 40
экстрагент -III	17	1:10	20	50– 60

Степень осветления масла колебалась в пределах 92.7 – 95.5 %. Полученный густой черный слой отделяли от масла центрифугированием а затем повторно использовали для

экстракции масла. В конце подвергали термической обработке $T=300^{\circ}\text{C}$ для получения коксового концентрата.

Проведенные исследования показали, что очистка ОММ трудоемкая технология и используемый метод экстракции обеспечивает эффективное удаление продуктов окисления ОММ. В отличие от других методов, метод экстракции обеспечивает стабильность эксплуатационных свойств очищенного масла.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурякова В.А. Химия нефти и Газа Ленинград 'Химия.' 1989
2. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов Новосибирск: Наука, 1995. -192 с.
3. Дмитриева З.Т.; Аверина Н.В. Патент Российской Федерации
4. Прокопьев И.А.; Чулков И.П.; Патент Российской Федерации

ძრავების ნამუშევარ ზეთებში ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების გამოღება ქიმიური რეაგენტების საშუალებით

ნ. მამულაიშვილი, ტ. მამედოვა, თ. ხითარიშვილი

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია, ნამუშევარი ზეთის < Castrol 15 W-40>, ასფალტენისოვანი ნაღების წარმოქმნის ტექნოლოგიური პარამეტრები, ქიმიური რეაგენტების გამოყენებით.

PRECIPITATION OF ASPHALTO-RESINOUS COMPOUNDS OF THE WASTE ENGINE OIL WITH THE HELP OF CHEMICAL REAGENTS

M.Mamulaishvili, T.Mamedova, T.Khitarishvili

SUMMARY

The article presents, technological parameters, sedimentation asphalt-resinous compounds used motor oil <Castrol 15 W-40>, using chemical reagents.

ნაფტენო-პარაფინული და ნაფტენო-არომატული ნახშირწყალბადების კონტაქტურ-კატალიზური გარდაქმნა

თ. შაქარაშვილი, მ. ანდლულაძე, ნ. კუციავა, გ. ზოდელავა

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 0175, კოსტავას 77, თბილისი

სამუშაოში განხილულია ლუმინოფორების მიღების ახალი იაფი ხერხი ნავთ-გაზოილის ფრაქციაში შემავალი ჰიბრიდული ნახშირწყალბადების კატალიზური გარდაქმნით – დეჰიდროციკლოკლიზაციისა და იზომერიზაციის რეაქციებით. აღნიშნული რეაქციებისათვის კატალიზატორის სარჩულად პირველად გამოყენებული გააქტივებული ჭყები და მასზე დაფენილი ბილითონები თანაბარი რაოდენობით. VΦ-სპექტრალური ანალიზით კატალიზატებში აღმოჩენილია ანგულარული მაღალმოლეკულური ლუმინესცენციის თვისების მქონე ნახშირწყალბადები, რომლებიც წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას ლუმინოფორებად.

სამუშაოს მიზანს შეადგენდა დეარომატიზირებულ და დეპარაფინიზირებულ ნავთ-გაზოილის ფრაქციაში შემავალი ჰიბრიდული: ნაფტენო-პარაფინული და ნაფტენო-არომატული ნახშირწყალბადების კონტაქტურ-კატალიზური იზომერიზაციის და დეჰიდროციკლიზაციის რეაქციების კვლევა. ნავთ-გაზოილის ფრაქცია, ტემპერატურული ინტერვალით 190-350°C, გამოყოფილ იქნა საქართველოს ადგილმდებარეობის ნავთობებიდან: საცხენისი და ნინოწმინდა.

ფრაქციებს პერკოლაციით ACM მარკის სილიკატის საშუალებით გამოეყო არომატული ნახშირწყალბადები, ხოლო ნორმალური პარაფინები - კარბამიდური მეთოდით. დეატომატიზირებული და დეპარაფინიზირებული ფრაქციების გამოსავალი და პარამეტრები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. დეარომატიზირებული და დეპარაფინიზირებული ფრაქციის 190-350°C გამოსავალი და ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები

ნავთობები	n_D^{20}	ρ_4^{20} , კგ/მ ³	$T_{გაჰყ.}^{\circ C}$	Q , კკალ/კგ	კოქსის შემცველობა, % (მას.)	ფრაქციის გამოსავალი, % (მას.)
საცხენისი	1,4390	754	-13	11600	2,7	17,3
ნინოწმინდა	1,4420	788	-11,5	11430	3,1	16,1

მიღებული ფრაქციების გარდაქმნა განხორციელდა VIII ჯგუფის ბილითონურ კატალიზატორებზე, სადაც სარჩულად პირველად გამოყენებულ იქნა საქართველოს ადგილმდებარეობის ალუმოსილიკატი ჭყები. მომზადებულ იქნა ორი ბილითონური კატალიზატორი: 0,5%Pt+0,5%Re/ჭყები და 0,5%Pd+0,5%Re/ჭყები. პლატინა, პალადიუმი და რენიუმი, მათი შემცველი ნაერთების ხსნარების სახით, საწვეთურის საშუალებით დაეფინა წინასწარ გააქტივებული ჭყებისაგან მომზადებულ 3×4 მმ-ის ზომის აბებზე.

კატალიზატორების აქტივობა დადგინდა მათზე ციკლოჰექსანის დეჰიდრირების რეაქციით 305-310°C ტემპერატურის, ნელეულის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარის 0,5 სთ⁻¹ და წყალბადის ნაკადის მუდმივი მიწოდების პირობებში. კატალიზატორების აქტივობის ხარისხი აღემატებოდა 85-ს.

ცდები ჩატარდა გამდინარე ტიპის რეაქტორში, რომელიც უზრუნველყოფდა ტემპერატურის, წყალბადისა და ნელეულის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარის ზუსტ რეგულირებას. კვლევების შედეგად დადგინდა ნელეულის – ჰიბრიდული ნახშირწყალბადების

კონტაქტურ-კატალიზური გარდაქმნის ოპტიმალური პირობები: კატალიზატორების მოცულობა 100 მლ; ჰიბრიდული ნახშირწყალბადების მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე, $v = 0,5 \text{ სთ}^{-1}$, წყალბადის მოლური თანაფარდობა 3:1; გარდაქმნის ტემპერატურა 450°C .

მიღებულ თხევად კატალიზატებს რექტიფიკაციით მოსცილდა 100°C -მდე მდულარე სათაო ფრაქცია, ხოლო დარჩენილ სარეაქციო მასიდან პერკოლაციური მეთოდით სილიკაგელზე, გამოიყო არომატულ ნახშირწყალბადთა ნარევი [1].

კატალიზატების გამოსავალი, მათი პარამეტრები და მათში არომატულ ნახშირწყალბადთა ნარევის შემცველობა წარმოდგენილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. თხევადი კატალიზატების ($>100^{\circ}\text{C}$) გამოსავალი და პარამეტრები

ნავთობები	კატალიზატორები	კატალიზატების გამოსავალი, % (მას.)	n_D^{20}	ρ_4^{20} , კგ/მ ³	არომატ. ნახშირწყ. შემცველობა, % (მას.)	$T_{\text{გამყ.}}^{\circ}\text{C}$
საცხენისი	0,5%Pt+0,5%Re/ჰყევი	94,5	1,4362	813	24,0	>60
	0,5%Pd+0,5%Re/ჰყევი	92,1	1,4308	800	22,4	>65
ნინოწმინდა	0,5%Pt+0,5%Re/ჰყევი	93,4	1,4411	877	26,1	>65
	0,5%Pd+0,5%Re/ჰყევი	91,9	1,4390	832	23,9	>55

ცხრილი 2-დან ჩანს, რომ უკეთესი შედეგებით ხასიათდება კატალიზატები, რომლებიც მიღებულ იქნა ჰიბრიდული ნახშირწყალბადების გარდაქმნით 0,5%Pt+0,5%Re/ჰყევი კატალიზატორზე. გარდაქმნის უპირატესობა გამოვლინდა არომატული ნახშირწყალბადთა ნარევის შედარებით მაღალი შემცველობით კატალიზატებში.

არომატულ ნახშირწყალბადთა ნარევის დაყოფა მოლეკულებში არომატული ბირთვების რაოდენობის მიხედვით განხორციელდა გააქტივებულ ალუმინის ოქსიდზე ქრომატოგრაფიებით.

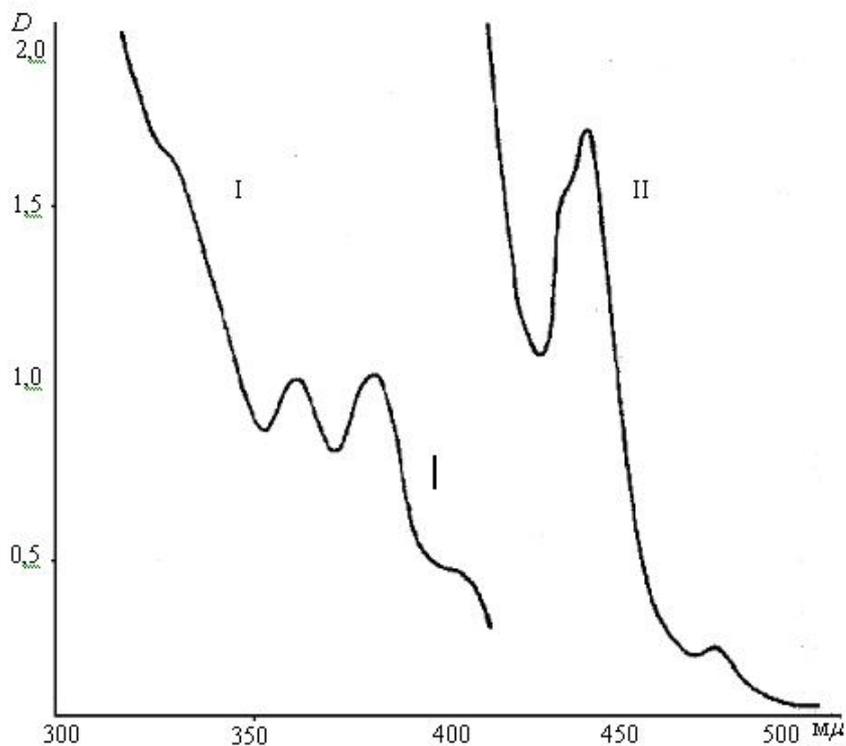
100 მმ-ის სიგრძის ორ მინის მილში მოთავსდა 200-200 მლ ალუმინის ოქსიდი და მათზე გატარდა არომატულ ნახშირწყალბადთა ნარევი.

სვეტები დასხვიდა $h = 360 \text{ M}\mu$ ულტრაიისფერი სხივებით. შედეგად, მიღებულ იქნა ერთი სვეტი ექვსი ზოლით (შრით) და მეორე – ხუთი ზოლით. ზოლების ექსტრაქტები შეიცავდნენ მაღალმოლეკულურ პოლიციკლურ ანგულარულ ლუმინესცენტური თვისებების მქონე ნახშირწყალბადებს.

აღნიშნული თვისებები დამტკიცებულ იქნა ლუმინესცენციის სპექტრით და $\Psi\Phi$ -სპექტრული ანალიზით (ნახაზი).

$\Psi\Phi$ -სპექტრიდან ჩანს, რომ ნინოწმინდას (II) ნავთობიდან მიღებულ კატალიზატში აღმოჩენილი მომწვანო-ყვითელი ფერის მკრთალი ზოლი $470 \text{ m}\mu$ არეში, მიუთითებს ნაფტალინის არსებობაზე; ხოლო საცხენოსის (I) ნავთობიდან მიღებულ კატალიზატში აღმოჩენილია მომწვანო-ცისფერი ფერის მკრთალი ზოლი $407 \text{ m}\mu$ არეში, რაც მიუთითებს ბენზპირენის არსებობაზე.

კატალიზატების კვლევამ აჩვენა, რომ ნავთ-გაზოილის ფრაქციაში შემავალი ჰიბრიდული ნახშირწყალბადების კონტაქტურ-კატალიზური გარდაქმნით შესაძლებელია კონდენსირებული პოლიციკლური ანგულარული ლუმინესცენტური თვისებების მქონე არომატული ნახშირწყალბადების მიღება, როგორც ეს დამახასიათებელია ადრე გამოკვლეული არომატული და პარაფინული ნახშირწყალბადების ნარევისათვის [2, 3].



ნახ. საცხენისის (I) და ნინოწმინდას (II) ნავთობებიდან მიღებული პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების ნარეგების უფ-სპექტრი

კვლევების საფუძველზე დადგინდა, რომ ლუმინესცენტური თვისებების მქონე ნახშირწყალბადების მიღება შესაძლებელია ნავთ-გაზოილის ფრაქციაში შემავალი არა მარტო ცალკეული რიგის ნახშირწყალბადების, არამედ მთლიანად ნავთ-გაზოილის ფრაქციის კონტაქტურ-კატალიზური გარდაქმნითაც.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Т.С. Шакарашвили, М.М. Толордава, М.К. Гаджиев-Шенгелия, Г.Х. Арешидзе, М.К. Андгуладзе. Реформирование узких бензиновых фракций нефтесмеси месторождения Супса (Грузия). Хим. ж. Грузии, 5(4), 366-367 (2005).
2. Н.Г. Бекаури, Н.И. Шуйкин, Т.С. Шакарашвили и др. Каталитический синтез люминофора в присутствии природного алюмосиликата-Гумбрина. Тбилиси, Труды института химии им. П.Г. Меликишвили, 17, 145-158 (1963).
3. Н.И. Гуйкин, Н.Г. Бекаури. Каталитическая полициклизация высших алканов. Докл. АН СССР, 126(1), 103-106 (1969).

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ НАФТНО-ПАРАФИНОВЫХ И НАФТНО-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т.С. Шакарашвили, М.К. Ангуладзе, Н.А. Куцава, Г.Г. Зоделава
Грузинский технический университет, 0175, ул. Костава, 77, Тбилиси

РЕЗЮМЕ

В работе рассмотрен новый, дешевый способ получения люминофоров путем каталитического превращения гибридных углеводородов, входящих в керосино-газоиловые фракции, реакциями их дегидроциклизации и изомеризации. Для указанных реакций в качестве носителя в катализаторах впервые использовали активированный алюмосиликат Чкепи грузинского месторождения и нанесенные на него биметаллы в равных количествах. УФ-спектры показали, что в катализатах обнаружены ангулярные высокомолекулярные люминесцирующие углеводороды, которые с успехом могут быть применены в качестве люминофоров.

CONTACTING-CATALYTIC TRANSFORMATION OF NAPHTHENE-PARAFFIN AND NAPHTHENE-AROMATIC HYDROCARBONS

T. Shakarashvili, M. Andguladze, N. Kuciava and G. Zodelava
Georgian Technical University, 0175, Tbilisi M. Kostava Street № 77

SUMMARY

The paper considers a new, cheap method for obtaining of luminophores by catalytic transformation of hybrid hydrocarbons of kerosene-gasoil fraction, through dehydrocyclization and isomerization reactions. Activated aluminosilicate Chkepi and bio-metals pasked on it in equal quantities were used for the first time in the above stated reactions. UV-spectral analysis of catalyzates revealed angular high-molecular hydrocarbons characterized by luminescent properties, which are successfully used as luminophores.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ДИТИОФОСФАТЫ МЕТАЛЛОВ – ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

Е.И.Маркова, Н.Ф.Джанибеков М.Х.Мамедов, С.Р.Рафиева,

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН
Азербайджана, г. Баку. AZ 1028, пр. Ходжалы, 30.

[E-mail- j.nazil@yahoo.com](mailto:j.nazil@yahoo.com) jnazil@mail.ru

Рассмотрены вопросы синтеза металлических комплексов и солей дитиофосфатов, содержащих в молекуле гетеро- атомы фосфора, серы, азота, а также стерически затрудненную гидроксильную группу.

Среди химических соединений - добавок к маслам, топливам, полимерным материалам особое место занимают алкиларилдитиофосфаты, содержащие в молекуле различные функциональные группы и металлы переменной валентности.

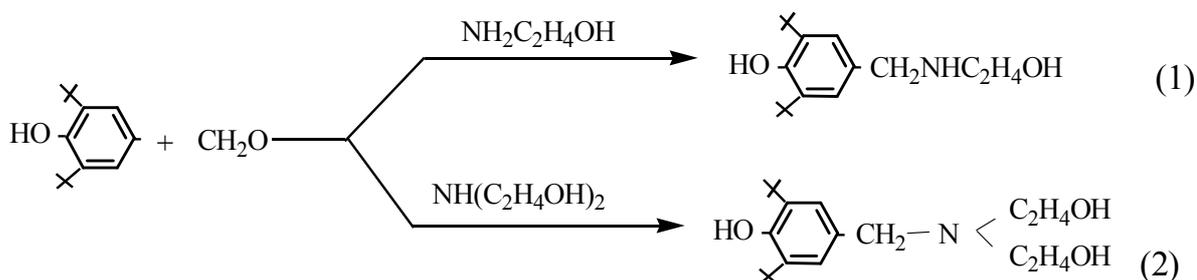
Это обусловлено тем, что данные соединения обладают высокой эффективностью и полифункциональностью, действуют как антиокислительные и противокоррозионные присадки к маслам, термо- и светостабилизаторы, в том числе как квенчеры для полимерных материалов и т.п. [1-4].

Известно, что эффективность и полифункциональность действия органических дитиофосфатов металлов зависит не только от природы металла, входящего в состав комплекса, но также от функциональных групп, входящих в химическую структуру лигандного окружения центрального атома металла [5-7].

Стабилизирующие добавки должны иметь в своей молекуле различные функциональные группы, например, экранированные гидроксильные группы, гетероатомы Р, S и N, действующие по различным механизмам. Умелое сочетание этих групп создает синергизм и увеличивает полифункциональность действия подобных соединений.

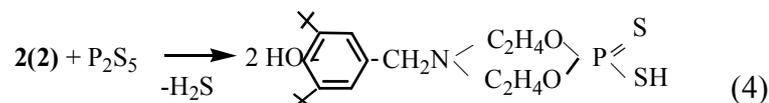
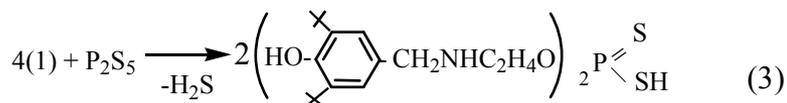
С этой целью нами осуществлен синтез органических соединений, имеющих в молекуле экранированные гидроксильные группы, а также гетероатомы фосфора, серы, азота и металлы переменной валентности.

Первоначально были синтезированы аминотимильные производные (основания Манниха) на основе реакции 2,6-ди-трет.бутилфенола, формальдегида и моно- и диэтаноламинов:

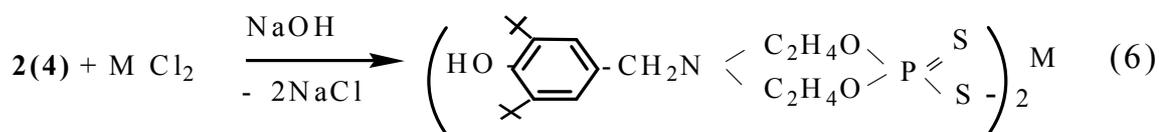
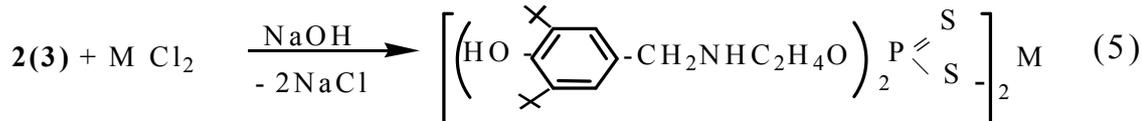


Реакцию проводили в среде бензола при 70-85⁰С в течение 2,0-2,5 ч [8]. Аналитические и физико-химические характеристики оснований Манниха представлены в табл.1.

Полученные соединения использовались в реакции фосфоросульфидирования с P₂S₅, которая протекала по схеме:



Синтезированные O,O¹-диалкилдитиофосфорные кислоты в дальнейшем нейтрализовались водным раствором NaOH и обменной реакцией превращались в их металлические соли или комплексы по схеме:



M - Ni, Co, Cu, Zn

Ход реакций, промежуточные и конечные продукты исследовались аналитическими и спектральными (ИК-, ПМР-спектроскопия) методами.

Интерпретация результатов анализов как исходных, так и промежуточных продуктов и металлокомплексов позволяет однозначно прийти к выводу, что строение полученных оснований Манниха, дитиофосфатов и комплексов металлов на их основе соответствует предлагаемым структурам.

Экспериментальная часть

ИК – спектры снимались на спектрофотометрах Specord-M - 80 и ИКС – 226 (CsJ), спектры ЯМР ¹H- на спектрометре „BS – 487 C“ (Tesla) при рабочей частоте 80 МГц в среде CCl₄ с использованием в качестве стандарта ГМДС.

I. Фосфорсульфидирование циклоалкилфенолов

Фосфорсульфидирование оснований Манниха (1) и (2) с пентасульфидом фосфора проводили в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и линиями подачи реагентов и отвода сероводорода [9].

Расчетное количество оснований Манниха - в случае соединения (1) – 4 моля, в случае соединения (2) – 2 моля – загружали в реактор, туда же подавали растворитель (толуол). Смесь нагревали до 70-80°C и при перемешивании добавляли порциями тонкоизмельченный P₂S₅ (или его суспензию в толуоле). После окончания добавления P₂S₅ смесь подогревали до температуры кипения растворителя, и реакция продолжалась до завершения выделения H₂S. Реакция проводилась под небольшим вакуумом (остаточное давление 650-670мм Hg), а после ее завершения через реакционную массу в течение 20-30 мин пропускали азот. Выделяющийся в результате реакции H₂S пропускали через водный раствор CdCl₂, и по количеству выпавшего осадка CdS определяли количество образовавшегося H₂S, таким образом контролировался и ход реакции. Аналитические и физико-химические характеристики O, O¹ – диалкилдитиофосфорных кислот также представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические и аналитические характеристики оснований Манниха и O,O¹- диалкилдитиофосфорных кислот.

Соединение №	Выход, % масс.	Тпл, °С	Брутто формула	Элементный состав			
				P, %		S, %	
				Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
(1)	94-95	137-140	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ N	-	-	-	-
(2)	95-96	100-103	C ₁₈ H ₃₃ O ₃ N	-	-	-	-
(3)	91-93	99-101	C ₃₄ H ₅₇ O ₄ N ₂ PS ₂	5.11	4.75	10.01	9.81
				5.24		10.13	
(4)	89-90	140-142	C ₁₉ H ₃₂ O ₃ NPS ₂	7.68	7.43	15.52	15.35
				7.71		15.60	

В ИК спектрах соединений (1) и (2) в области 3680-3620 см⁻¹ наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, присущая колебаниям групп OH, валентные колебания группы NH проявляются при 3400-3380 см⁻¹, а деформационные – в области 1650 -1600 см⁻¹. В области 1225-1250 см⁻¹ имеются полосы поглощения, соответствующие скелетным колебаниям третичной бутильной группы. В области 735-730 см⁻¹ имеются полосы поглощения, присущие маятниковым колебаниям группы -CH₂- в алифатической цепочке, связанной с атомом азота а при 1470-1460 см⁻¹ деформационные колебания данной группы, связанной с бензольным кольцом.

Спектры ЯМР ¹H соединений (1) и (2) (CCl₄, δ, м.д) содержат сигналы при: 6.95 - 6.98 – (1H экранированной OH); 5.15 – (1H спиртовой OH, для соединения (1)) и 5.17 – (2H спиртовой OH, для соединения (2)), 3.2 –3.4 – (1H, NH группы соединения (1)), 7.12 -7.15 – (3H ароматического ядра), 1.70-1.72 – (9H трет. бутильной группы).

В ИК-спектрах соединений (3) и (4), кроме полос поглощения групп, присутствующих в соединениях (1) и (2), появляется полоса валентных колебаний группы С-Щ в области 2550 – 2500 см⁻¹. Кроме того, появляются колебания, присущие группам Р-С (560 – 530 см⁻¹) и Р=С (679 – 650 см⁻¹), а также Р-О-С арил (1190 -1160 см⁻¹).

Спектры ЯМР ¹H соединений (3) (4) (CCl₄, δ, м.д.): 6.71-6.76 – (2H, экранированной OH); 3.05(1H SH, соединение (3)) и 3.10 (1H соединение (4)), 7.30-7.35 – (6H ароматического ядра), 1.60-1.63 (18H трет.бутильной группы), 3.18-3.21 – (2H, NH группы соединения (3)).

II. Получение дитиофосфатов металлов

Исходя из того, что O,O¹-диалкилдитиофосфорные кислоты получают почти с теоретическими выходами, они непосредственно в растворе толуола подвергались нейтрализации 10%-ным водным раствором NaOH. Ввиду того, что реакция нейтрализации сильно экзотермична, необходимо интенсивное охлаждение реакционной массы. Подачу щелочи проводили с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20-25°С, при более высоких температурах происходит гидролиз кислоты. Нейтрализацию проводили до рН 6-7 или слабо кислой. Для контроля периодически определялась кислотность среды.

По завершении реакции, после отстаивания в течение 1.5-2.0 часов отделяли органический слой, а водный слой, содержащий натриевую соль соответствующей кислоты, подавали на обменную реакцию.

По эквиваленту нейтрализации также определялась и чистота O,O¹-диалкилдитиофосфорных кислот. Установлено, что они имеют достаточно высокую степень чистоты (99.0 - 99.5%).

Соли и комплексы металлов O,O¹-диалкилдизамещенных дитиофосфорных кислот

получали обменной реакцией натриевой соли соответствующей дизамещенной дитиофосфорной кислоты, полученной на предыдущей стадии, и 70-75%-ным водным раствором соответствующего хлорида металла (при мольном соотношении 2:1). Реакцию проводили при комнатной температуре и перемешивании. По мере подачи хлорида металла из раствора выделялись соответствующие соли и комплексы дизамещенных дитиофосфатов. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 60-70°C под вакуумом.

При получении комплексов кобальта процесс нейтрализации лучше проводить в спирто-водной среде при объемном соотношении спирт-вода (10-15):1.

Аналитические и физико-химические характеристики дитиофосфатов металлов представлены в таблице 2.

Интерпретация ИК спектров показала, что в них отсутствуют полосы колебания, присущие группе С–Щ. Взамен в длинноволновой области имеются полосы поглощения, характерные для колебаний группы S-металл. Валентные колебания S–Ni проявляются в виде достаточно сильной полосы поглощения при 355 – 350см⁻¹, S–Co – 325-320см⁻¹, S–Cu 330 – 325 см⁻¹.

Частоты поглощения других групп остаются практически неизменными.

III. Исследование дитиофосфатов металлов в качестве антиоксидантов моторного масла

Соединения (3)-Ni, (3)-Co, (4)-Ni и (4)-Zn были испытаны в качестве антиокислительных присадок к моторному маслу М-8, по ГОСТ 11063-77. В качестве эталона в тех же условиях была исследована промышленная присадка ИХП -21, являющаяся аналогом синтезированных соединений.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.

По данным исследований было установлено, что все дитиофосфаты эффективно ингибируют процесс окисления масла М-8, и даже в четырехкратно пониженных концентрациях показывают ингибирующий эффект на уровне широко используемой в промышленности присадки ИХП-21.

Таблица 3. Результаты исследований синтезированных дитиофосфатов металлов на моторном масле М-8 (Т=200° С, время – 1.0 часов)

№ п.п	Композиция	Количество добавки, % масс.	Вязкость при 100°С, мм ² /с	Вязкость при 100°С после окисления, мм ² /с	Увеличение вязкости, %	Количество осадка, %
1	М-8	-	7.95	9.23	16.10	4.47
2	М-8+(3)-Zn	0.10	7.96	10.50	32.08	4.27
		0.25	7.95	10.08	26.79	3.76
		0.50	7.96	8.98	12.81	2.90
3	М-8+(3)-Ni	0.20	7.95	9.27	16.60	3.42
		0.40	7.96	9.08	14.08	3.08
		0.50	8.01	8.99	12.23	2.76
4	М-8+(4)-Co	0.10	7.96	10.50	16.10	4.20
		0.20	7.99	10.21	16.00	4.23
		0.50	7.01	10.08	16.00	4.31
		1.00	8.03	9.76	15.97	4.30
5	М-8+(4)-Ni	0.10	7.95	9.21	15.85	3.45
		0.20	7.96	9.17	15.20	3.38
		0.50	8.04	9.12	13.43	2.90
		1.00	8.27	9.34	12.94	2.76
6	М-8+ИХП-21	2.1	8.01	9.34	16.23	2.49

Выводы

Осуществлен синтез азотсодержащих O, O¹ - диалкилдитиофосфатов металлов путем фосфоросульфидирования оснований Манниха, полученных реакцией 2,6-дитрет. бутилфенола и формальдегида с моно- и диэтанол- аминами. На основе дитиофосфорилированных метиламинофенолов были синтезированы и охарактеризованы металлокомплексы Ni, Co, Cu, и Zn, которые являются потенциально возможными эффективными добавками к моторным маслам и полиолефинам.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 6268316. США. Lubricating composition.
2. Заявка 1203805 ЕПВ, Япония, 2002. Lubrication compositions reducing frictional losses in internal combustion engines. Заявл. 06.11.2000. Оpubл. 08.05.2002.
3. Пат. 2177947. РФ. Способ получения O,O-диалкилдитиофосфатов.
4. Заявка 1361263 ЕПВ, 2003. Япония. Lubricating oil composition. Заявл. 07.05.2003. Оpubл. 12.11.2003.
5. Джанибеков Н.Ф., Маркова Е.И., Мамедов М.Х. и др. // Аз. нефтяное хозяйство. 2009. №10. С.66
6. Патент Азербайджана I 2005. 0173, 18.11.2005.
7. Н.Н. Юсубов, М.Х.Мамедов, Р.А. Гасымов и др. // Хим. журнал Грузии, 2008. Т. 8 (2). С.123.
8. У. Шие, Юсубов Н.Н., Джанибеков Н.Ф // Материалы VI совещания по хим. реактивам. Изд. „Реактив“. 1998. Уфа. С.55.
9. Джанибеков Н.Ф., Маркова Е.И., Мамедов М.Х., Рафиева С.Р. //Изв. АН Сер. хим. 1998. № 7. С.1442.

NITROGEN-CONTAINING DITHIOPHOSPHATE METALS – ADDITIVES FOR MOTOR OILS

E.I.Markova, N.F.Dzhanibekov M.H.Mamedov, S.R.Rafieva,
Institute of Petrochemical Processes. Yu.G.Mamedalieva NAS
[E-mail- j.nazil@yahoo.com](mailto:j.nazil@yahoo.com) jnazil@mail.ru

SUMMARY

The problem of the synthesis of metal complexes and dithiophosphates salts containing hetero atoms in the molecule phosphorus, sulfur, nitrogen, and steric hydroxyl group.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОКИПАЮЩЕЙ ЧАСТИ НЕФТИ

Э.А. Ушараули, Л.М. Кортава, Э.Н.Топурия, И.Дж. Мчедлишвили

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

При исследовании высококипящих соединений нефти, характеризующихся исключительной сложностью состава и большим разнообразием входящих в них молекул, определенный интерес могут представлять методы, позволяющие выявить и идентифицировать ароматические фрагменты углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ (1). Разработанный и предложенный нами метод автоклавного гидропириролиза позволяет выявить и определить структуры основных ароматических фрагментов вышеуказанных веществ (2 – 4).

Разработка метода и выбор режима гидропириролиза проводились на основе изучения гидропириролиза ряда индивидуальных полициклических ароматических углеводородов различного строения. С целью выяснения термической стабильности ароматических структур в условиях гидропириролиза, проводилось исследование продуктов гидропириролиза ряда индивидуальных ароматических углеводородов, не содержащих заместителей в кольце: нафталина, фенантрена, антрацена, пирена, хризена, трифенилена, дифенила, терфенила и кватерфенила. Режим гидропириролиза для производных ароматических углеводородов устанавливали по результатам изучения продуктов гидропириролиза алкил- и циклоалкилпроизводных нафталина, фенантрена и антрацена. Из нефтяных образцов исследовались хроматографические фракции, полученные адсорбционной хроматографией высококипящих ароматических углеводородов норийской нефти на Al_2O_3 , и кристаллические компоненты, выделенные из вышеуказанных хроматографических продуктов.

Для исследования соответствующих гидропириролизатов, как и исходных образцов, применяли в основном метод газожидкостной хроматографии. С целью контроля, а также для получения более подробной информации, гидропирилизаты некоторых индивидуальных углеводородов и нефтяных образцов исследовали масс-спектрометрическим методом.

Гидропирилиз проводили в пробирочном автоклаве высотой 18 см и внутренним диаметром 5 см. На крыше автоклава находились гильза для термопары, манометр и устройство для ввода водорода.

Стеклянную пробирку с взвешенным веществом (50 – 400 мг) помещали в автоклав так, чтобы гильза с хромель – алюминиевой термопарой входила в пробирку; крышку автоклава завинчивали и автоклав заполняли водородом. После проверки герметичности автоклав несколько раз продували водородом с целью удаления остаточного воздуха и устанавливали давление водорода 7 Мпа. Затем автоклав помещали в специальный электрический термостат с регулируемой температурой. По окончании гидропириролиза состав газовой фазы исследовали методом газовой хроматографии на колонке длиной 1 м с «поропаком Q». Газ-носитель – гелий, детектор – пламенно-ионизационный.

Газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ) гидропирилизатов проводили на хроматографе «Цвет-102» на колонке длиной 6 м с хромосорбом W, на который было нанесено 20% хлористого лития. Газ-носитель – водород, детектор – пламенно-ионизационный. Идентификацию хроматографических пиков проводили посредством добавки к анализируемому веществу эталонных углеводородов.

Масс-спектрометрический анализ гидропирилизатов индивидуальных углеводородов (фенантрена, 9-изопропилфенантрена, 9-пропилантрацена, пирена, хризена, трифенилена) и

ароматических концентратов нефти проводили на масс-спектрометре «Finnigan 4021» при непосредственном введении исследуемых образцов в камеру ионизации источника ионов масс-спектрометра при энергии электронов 50 эВ.

Состав гидропирилизатов определяли по пикам молекулярных ионов с учетом поправки на естественную распространенность изотопов ^{12}C и ^{13}C и коэффициентов относительной чувствительности, отражающих относительную вероятность образования ионов для разных соединений (5, 6).

ГЖХ – анализ гидропирилизатов незамещенных полициклических ароматических углеводородов, полученных при различных температурных условиях (400, 450, 500 $^{\circ}\text{C}$) показал, что максимальной температурой, при которой в основном сохраняются структуры нафталина, фенантрена, пирена, хризена, трифенилена и дифенила, является 450 $^{\circ}\text{C}$ при давлении водорода 7 Мпа и продолжительности процесса 2 – 4 часа. Это обстоятельство подтверждается также масс-спектрометрическим исследованием гидропирилизатов фенантрена, пирена, хризена и трифенилена, полученных при 450 $^{\circ}\text{C}$ (табл.1).

В таблице 1 приведены соединения, обнаруженные в продуктах гидропирилиза. В отличие от перечисленных углеводородов, при 450 $^{\circ}\text{C}$, по данным ГЖХ, терфенил и кватерфенил частично отщепляют фенильные фрагменты и образуют дифенил и дифенил и терфенил, соответственно. При такой температуре неустойчивым оказывается и антрацен, который образует довольно много продуктов распада. При более низкой температуре (350 $^{\circ}\text{C}$) структура антрацена в основном сохраняется.

Повышение температуры гидропирилиза до 500 $^{\circ}\text{C}$ увеличивает распад ароматического ядра полициклических ароматических углеводородов.

Исходя из данных ГЖХ анализа и масс-спектрометрического исследования гидропирилизатов вышеперечисленных голаядерных полициклоароматических углеводородов (таблица 1) можно сделать заключение, что для успешной термической деструкции и выявления основных ароматических фрагментов высокомолекулярных соединений нефти, гидропирилиз высококипящих веществ нефти следует проводить при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$.

Как отмечалось выше, для выявления ароматических фрагментов высококипящих углеводородных соединений нефти, исследовались хроматографические фракции адсорбционного разделения на оксиде алюминия ароматических углеводородов, выделенных комплексом методов из соответствующих дистиллятов норийской нефти (7, 8). Автоклавному гидропирилизу были подвергнуты фракции 42 (I) $n_{\text{D}}^{20}=1,5820$ и 92(II) $n_{\text{D}}^{20}=1,6560$ дистиллята 498-510 $^{\circ}\text{C}$; фракции 39 (III) $n_{\text{D}}^{20}=1,5940$ и 104 (IV) $n_{\text{D}}^{20}=1,6716$ дистиллята 525-540 $^{\circ}\text{C}$; фракции 26 (V) $n_{\text{D}}^{20}=1,5980$ и 59 (VI) $n_{\text{D}}^{20}=1,6520$ дистиллята 560-590 $^{\circ}\text{C}$; кристаллические продукты, выделенные бензолом из адсорбционных колонок: (I) $t_{\text{пл}}=150-200^{\circ}\text{C}$, (II) $t_{\text{пл}}=180-230^{\circ}\text{C}$, (III) $t_{\text{пл}}=230-266^{\circ}\text{C}$. Учитывая результаты гидропирилиза индивидуальных полициклоароматических углеводородов, фрагментация нефтяных образцов проводилась при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$, давлении водорода 7 Мпа и продолжительности процесса 4 ч. Продукты гидропирилиза исследовались методами газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

Процессы термической деструкции, происходящие при автоклавному гидропирилизе и способствующие выявлению ароматических фрагментов высококипящих углеводородных соединений, хорошо иллюстрируются результатами газожидкостной хроматографии хроматографических фракций и их гидропирилизатов. В качестве примера на рисунке 1 представлены хроматограммы фракции № 24, дистиллята 525 – 540 $^{\circ}\text{C}$ (а) и ее гидропирилизата (б).

Таблица 1. Состав гидропиролизатов полициклических ароматических углеводородов, масс. %

Соединения	Фенантрен	9-Изопропил-фенантрен	9-Пропил-антрацен	Пирен	Хризен	Трифенилен
Метилнафталин	0,9	0,2	-	-	-	-
Диметилнафталин	0,5	0,1	-	-	-	-
Бифенилен	8,6	6,1	2,9	-	0,2	0,8
Дифенил	1,8	1,5	1,5	0,7	-	0,4
Флуорен	3,2	0,6	0,5	-	-	-
Фенантрен	72,2	76,1	-	0,7	0,3	7,6
Метилфенантрен	0,2	2,2	-	0,2	0,3	2,9
Диметилфенантрен	-	0,9	-	-	0,3	1,3
Дигидрофенантрен	8,3	1,1	-	0,1	-	1,0
Тетрагидрофенантрен	1,5	0,1	-	0,1	-	0,3
Гексагидрофенантрен	0,5	-	-	-	-	0,1
Изопропилфенантрен	-	0,8	-	-	-	-
Метилизопропил-фенантрен	-	0,5	-	-	-	-
Антрацен	-	-	59,5	-	-	-
Метилантрацен	-	-	1,1	-	-	-
Дигидроантрацен	-	-	12,4	-	-	-
Метилдигидроантрацен	-	-	1,5	-	-	-
Тетрагидроантрацен	-	-	1,0	-	-	-
9-Пропилантрацен	-	-	10,2	-	-	-
9-Пропилдигидро-антрацен	-	-	1,3	-	-	-
9-Пропилтетрагидро-антрацен	-	-	1,0	-	-	-
Дипропилантрацен	-	-	2,3	-	-	-
Пирен	-	4,5	1,4	85,0	2,2	1,6
Метилпирен	-	0,3	-	1,2	1,3	-
Дигидропирен	-	0,5	-	8,0	1,0	-
Тетрагидропирен	-	-	-	1,3	0,3	-
Гексагидропирен	-	-	-	2,0	-	-
Бенздигидроперинафтен	-	-	1,5	-	-	-
Пропилбенздигидро-перинафтен	-	-	0,9	-	-	-
Хризен	0,1	2,2	-	0,1	87,9	-
Дигидрохризен	0,8	0,2	-	-	2,4	-
Тетрагидрохризен	-	-	-	-	2,1	-
Октагидрохризен	-	-	-	-	1,2	-
Трифенилен	-	-	-	-	-	82,5
Тетрагидротрифенилен	-	-	-	-	-	0,5
Дифенантрил	0,8	-	-	-	-	-

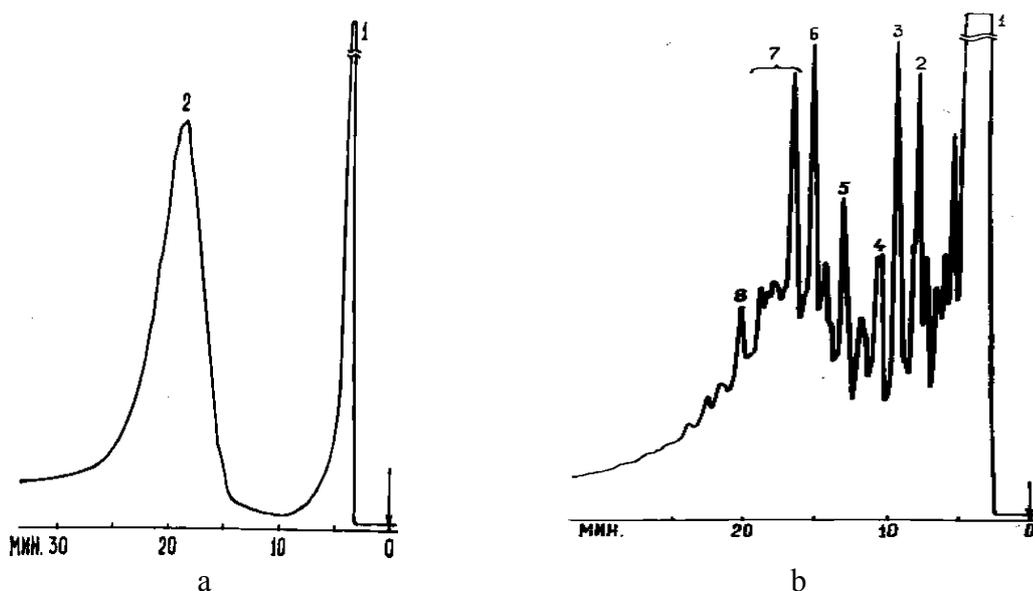


Рисунок 1. Хроматограммы фракции III норийской нефти (а) и ее гидропирилизата (б). 1 – диоксан, 2 – нафталин, 3 – метилнафталин, 5 – флуорен, 6 – фенантрен, 7 – алкидфенантрены, 8 – пирены. Остальные пики не идентифицированы.

Из рисунка видно, что хроматограмма исходной фракции (а) представляет собой широкий, сплошной горб, а хроматограмма ее гидропирилизата (б) состоит из ярко выраженных пиков, среди которых идентифицированы нафталин, флуорен, фенантрен, пирен и некоторые их алкилпроизводные. Аналогичная картина наблюдается на хроматограммах продуктов гидропирилиза других хроматографических фракций. Они отличаются друг от друга лишь по количественному соотношению ароматических фрагментов. Такие же ароматические фрагменты появляются на хроматограммах продуктов гидропирилиза кристаллических компонентов (рисунок 2), хотя, в отличие от жидких, в них представлены и более высокомолекулярные ароматические структуры.

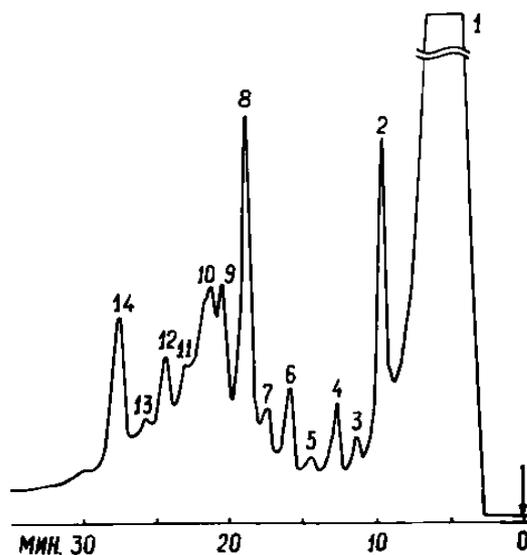


Рисунок 2. Хроматограмма кристаллических компонентов с $t_{пл}=180-230^{\circ}\text{C}$. 1 – диоксан, 2 – нафталин, 3,4 – алкилфенантрены, 6 – флуорен, 8 – фенантрен, 11 – пирен, 14 – хризен. Остальные пики не идентифицированы.

Таблица 2. Состав гидропиролизатов продуктов хроматографического разделения высококипящих ароматических углеводородов норийской нефти масс. %

Продукт гидропиролиза	Молекулярная масса	Фракции					
		I	II	III	IV	V	VI
Нафталины	128	0,9	0,8	3,3	0,6	2,3	2,1
	142	0,8	0,8	3,3	0,5	2,5	1,8
	156	0,8	0,5	1,9	0,1	1,5	0,5
	170	-	-	0,7	-	0,5	-
Дифенилы	154	0,5	0,3	1,9	0,1	0,5	0,5
	168	0,8	0,8	1,0	0,2	1,6	0,9
	182	-	-	2,8	0,2	2,1	0,7
	196	-	-	1,7	-	1,3	-
Бифенилен	152	1,8	2,6	3,0	1,5	2,5	1,2
Флуорен	166	2,9	2,0	2,4	0,9	2,2	1,4
Дигидрофенантрены	180	2,8	1,8	3,8	1,6	3,2	2,5
	194	1,9	1,2	2,4	0,2	2,1	0,8
	208	1,0	1,0	-	-	-	-
Фенантрены	178	33,9	41,6	20,8	13,4	14,0	9,2
	192	10,9	14,4	11,6	2,7	8,8	4,4
	206	4,5	2,5	3,5	0,4	2,8	1,1
	220	1,8	0,6	1,2	0,3	0,9	0,5
	234	0,9	0,6	-	-	-	-
Нафтофенантрены	204	3,8	6,1	3,6	2,1	3,3	2,5
	218	4,6	4,9	4,5	4,2	4,6	3,5
	232	3,2	1,4	2,4	2,8	2,7	1,8
	246	-	-	0,7	0,1	0,6	0,2
Пирены	202	7,2	6,4	7,3	8,8	7,5	5,6
	216	3,6	3,2	4,3	9,5	5,9	5,8
	230	2,4	1,4	2,1	6,4	3,2	3,3
	244	1,2	0,6	0,3	2,0	1,1	1,1
Хризены	228	2,8	1,9	3,0	7,0	7,2	13,0
	242	1,4	0,6	1,1	4,7	2,4	4,3
	256	1,0	0,2	0,5	2,8	0,9	1,5
Перилены	252	0,9	0,9	1,7	7,1	3,7	9,8
	266	0,4	0,2	0,6	3,0	1,6	3,8
	280	-	0,1	0,2	1,6	0,6	1,5
	294	-	-	0,1	0,6	0,2	0,5
Бензхризены	278	-	-	0,2	1,6	0,7	1,8
	292	-	-	0,1	1,3	0,3	0,7
	306	-	-	-	0,7	0,1	0,2
Анантрены	276	-	-	0,4	2,8	0,7	1,3
	290	-	-	-	0,6	-	-
Бензперилены	302	-	-	-	3,0	-	-
	316	-	-	-	0,9	-	-
	330	-	-	-	0,5	-	-
Дибензхризены	314	-	-	-	0,2	-	-
	328	-	-	-	0,9	-	-
	342	-	-	-	0,8	-	-
	356	-	-	-	0,3	-	-
Дигидроперилены	254	0,4	0,4	0,8	-	2,0	5,5
	268	0,3	0,2	0,5	-	1,3	3,4
	282	0,6	-	0,1	-	0,4	0,7

Таблица 3. Состав гидропирилизатов кристаллических компонентов продуктов хроматографического разделения высококипящих ароматических углеводородов норийской нефти, масс. %

Продукт гидропирилиза	Молекулярная масса	Кристаллические компоненты, $t_{пл}^{\circ C}$		
		150-200	180-230	230-266
Нафталины	128	0,6	0,5	0,8
	142	0,4	0,2	0,3
	156	0,2	0,1	0,2
	170	0,1	-	0,1
	184	0,1	-	0,4
	198	0,2	-	0,2
	212	0,2		0,1
Дифенилы	154	0,6	0,5	0,7
	168	0,3		0,4
Бифенилен	152	1,9	3,8	-
Флуорен	166	1,2	0,8	1,2
Фенантрены	178	13,0	31,7	18,0
	192	4,9	1,0	3,3
	206	2,2	0,8	2,5
	220	1,7	0,6	1,5
	234	1,7	0,6	1,4
	248	0,3	0,3	0,9
Дигидрофенантрены	180	2,2	1,1	2,0
	194	1,8	0,4	0,7
	208	0,6	0,5	0,6
	222	0,6	0,3	0,5
	236	0,5	0,2	0,5
Пирены	202	6,6	1,4	4,7
	216	12,6	1,1	0,3
	230	10,4	5,0	4,4
	244	2,2	3,1	2,3
	258	0,1	0,6	0,9
	272	-	0,1	0,6
Тетрагидрофенантрены	182	0,9	0,8	0,7
	196	0,4	0,6	0,2
	210	0,5	-	0,2
	224	0,7	-	1,3
	238	0,1		0,4
Нафтофенантрены	204	4,6	1,7	-
	218	3,6	1,0	-
	232	6,7	2,0	-
	246	0,4	0,9	-
	260	-	0,3	-
Хризены	228	12,2	20,5	20,6
	242	2,4	14,2	16,4
	256	0,3	2,1	4,7
	270	-	0,1	1,4
	284	-	-	0,2
	298	-	-	0,1
Пирены	252	-	0,3	2,3
	266	-	-	1,2
	280	-	-	0,3
	294	-	-	0,1

Данные масс-спектрометрического анализа, приведенные в таблице 2, показывают, что аналогично результатам ГЖХ анализа, основными ароматическими фрагментами исследуемых гидропиролизатов являются нафталины, дифенилы, фенантрены, флуорены, пирены, хризены и их алкилпроизводные. Однако, в упомянутых масс-спектрах также фиксируется наличие более высокомолекулярных ароматических структур: периленов, бензхризенов, бензпериленов и др. Масс-спектрометрический анализ дает также возможность проследить распределение различных ароматических структур по хроматографическим фракциям и дистиллятам. С увеличением номера хроматографических фракций и температуры дистиллята наблюдается уменьшение содержания дифенилов, флуоренов, фенантронов и повышение концентрации пиренов, хризенов и более высокомолекулярных ароматических структур. Так например, во фракциях №26 и № 59 дистиллята 560-590⁰С концентрация фенантронов продолжает уменьшаться, пиренов – почти не меняется, а содержание хризенов и периленов возрастает. В дистилляте 498-510⁰С бензхризены отсутствуют и появляются лишь в дистилляте 525-540⁰С. С повышением номера хроматографических фракций и температуры дистиллята концентрация бензхризенов и других высокомолекулярных ароматических структур увеличивается.

Приведенные в таблице 3 данные масс-спектрометрического анализа гидропиролизатов кристаллических компонентов показывают, что как и в гидропиролизатах хроматографических фракций (таблица 2), наблюдается высокое содержание фенантронов и умеренное содержание пиренов. Концентрация хризенов довольно высокая и в продуктах гидропиролиза кристаллических компонентов с $t_{пл}=230-266^{\circ}\text{C}$ в сумме достигает 40% и более.

Суммируя результаты исследования продуктов гидропиролиза высококипящих ароматических углеводородов норийской нефти можно заключить, что в составе их молекул ароматические фрагменты представлены структурами нафталина, дифенила, флуорена, фенантрена, пирена, хризена и др. Состав гидропиролизатов исследованных образцов почти одинаков и они отличаются друг от друга лишь по количественному соотношению входящих в них ароматических структур.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Larter S.R., Douglas A.G. Pyrolysis methods in organic geochemistry: An overview. J.Anal.Appl. Pyrolysis. 1982, №4, p.1.
2. Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М. Гидропиролитический автоклавный способ фрагментации углеводородов. Сообщения АН ГССР, 1982, т.5, №2, с.305-308.
3. Меликадзе, Л.Д., Ушараули Э.А., Кортава Л.М. О стабильности кольчатых систем дифенила, нафталина и их бензологов в условиях автоклавного гидропиролиза. Сообщ. АН ГССР, 1984, т.113, №4, с. 69-72.
4. Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М., Коган, Л.О., Бродский Е.С. Гидропиролитическое определение ароматических фрагментов высококипящих соединений нефти. Нефтехимия, 1987, т. XXVII, №4, с. 481-488.
5. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М.: Недра, 1973, 141с.
6. Бродский Е.С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука, 1985, 76с.
7. კორტავა ლ.მ. საქართველოს ნავთობების მაღალმდულარე ნაერთების არომატული ფრაგმენტები. დისერტაცია. 1993, 123 გვ. საქმეცნ.აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი.

**ნავთობის მაღალმდულარე ნაწილში შემავალი ნახშირწყალბადოვანი
ნაერთების არომატული სტრუქტურები**

ესმა უშარაული, ლია კორტავა, ელზა თოფურია, ირინე მჭედლიშვილი

რეზიუმე

ავტორების მიერ შემუშავებული ავტოკლავური ჰიდროპიროლიზის მეთოდის გამოყენებით გამოკვლეული იყო ნორიოს ნავთობის მაღალმდულარე არომატული ნახშირწყალბადების ალუმინის ოქსიდზე აღსორბციული დაყოფით მიღებული თხევადი ქრომატოგრაფიული ფრაქციები და კრისტალური კომპონენტები. აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის და მას-სპექტრომეტრიის მეთოდებით შესაბამის ჰიდროპირლიზატებში იდენტიფიცირებულია ნაფტალინის, დიფენილის, ფლუორენის, ფენანტრენის, პირენის, ქრიზენის და სხვა სტრუქტურები. ნაჩვენებია, რომ შესწავლილი ნიმუშების ჰიდროპიროლიზატების შედგენილობა ერთნაირია და ისინი ერთმანეთისაგან მხოლოდ მათში შემავალი არომატული სტრუქტურების რაოდენობრივი თანაფარდობით განსხვავდებიან.

***AROMATIC STRUCTURES OF HYDROCARBON COMPOUNDS ENTERING
INTO HIGH BOILING PART OF PETROLEUM***

E.Usharauli, L.Kortava, E.Topuria, I.Mchedlishvili

SUMMARY

Liquid chromatographic fractions and crystalline components obtained by adsorptive fractionation of high boiling aromatic hydrocarbons of Norio oil on aluminium oxide were investigated applying method of autoclave hydrolysis developed by the authors. Structures of naphthalene, diphenyl, fluorene, phenanthrene, pyrene, chrysene and some others were identified in corresponding hydrolysisates by methods of gas-liquid chromatography and mass-spectrometry. It is shown that composition of hydrolysisates of the studied samples is equal and they differ only by quantitative proportion of included aromatic structures.

ИССЛЕДОВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГРУЗИНСКИХ НЕФТЯХ

Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, З.Гонглиашвили

Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили

Основным направлением исследовательских работ в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили было изучение высококипящих фракций нефтей и присутствующих в них ароматических структур, их люминесцентных и фотохимических свойств. Однако, параллельно, здесь всегда велись исследования по актуальным и новым направлениям органической нефтехимии. Так, в 70-ые годы прошлого века, которые характеризуются бурным развитием химии адамантана, трицикло/3,3,1,1^{3,7}/декана - C₁₀H₁₆, в лаборатории начались систематические исследования грузинских нефтей с целью изучения наличия и распределения в них углеводородов ряда адамантана[1,2]. В дальнейшем, до настоящего времени, были продолжены работы по изучению более высокомолекулярных полициклических нафтенных состава C₁₁-C₁₆ средних фракций (200-350⁰С) нефтей, содержащих от трех до пяти шестичленных колец в конденсированном ядре. К полициклоалканам средних фракций относятся также полиметилзамещенные декалины (C₁₄-C₁₆), углеводороды, имеющие реликтовый характер.

Интерес к исследованию полициклических нафтенных средних фракций нефтей был вызван скудостью информации как об указанных фракциях, так и о присутствующих в них три-, тетра- и пентациклоалканах компактной структуры состава C₁₁-C₁₆. Изучение этих углеводородов в ряде нефтей Грузии было проведено впервые на молекулярном уровне. Тщательное изучение сложного углеводородного состава нефтей создает предпосылки к нахождению новых органических соединений и новые перспективы для освоения нефтяного сырья и получения полезных данных для решения различных геохимических проблем [3,4]. Указанные углеводороды (адамантаноподобные, каркасные соединения), благодаря уникальности свойств и строения, нашли широкое применение как во многих процессах органической химии и нефтехимии, так и в ряде отраслей промышленности. Эти углеводороды представляют интерес и с точки зрения геохимической истории нефти. Отсутствие подобных соединений в природной биомассе позволило предположить, что они являются продуктами катагенного преобразования углеводородов иного строения и могут указывать на глубину химической эволюции нефтей. Любые исследования проводимые в области указанных углеводородов создают возможность обнаружения в нефти более крупных соединений этого класса, свойства и области применения которых могут оказаться весьма интересными [3,5,6]. Изучение же реликтовых углеводородов, хемофоссилий, сохранивших определенные черты строения исходного органического вещества нефтематеринских пород, позволяет получить информацию, на основе которой возможно проводить различные геохимические корреляции, помогающие расширить знания о природе нефтей данного региона с геохимических позиций [7].

Как известно, в средних фракциях нефтей значительно возрастает сложность состава и строения представленных в них три-, тетра- и пентациклических нафтенных, которые в силу многообразия их структурных и пространственных изомеров являются наименее изученными соединениями, за исключением адамантанов.

В настоящем обзоре рассмотрены многолетние исследования молекулярного состава полициклических нафтенных C₁₀-C₁₆ средних фракций (200-250⁰С и 250-350⁰С) двух разнотипных нефтей Тарибана и Сацхениси [6,8-13], которые были выбраны из ряда исследованных нефтей различных регионов Грузии, так как эти образцы характеризуются

наиболее интересными результатами индивидуального углеводородного состава вышеуказанных структур.

Исследованные нефти относятся к третичному периоду, имеют различную глубину залегания и возраст вмещающих пород. Тарибанскую нефть, одну из издавна известных нефтей Красных колодцев, отбирали на Ширакской долине из отложений верхнего сармата эльдарской свиты, скв. 23, на глубине 2 345-2 374 м; сацхенисскую нефть, скв. 3, - в селе Сацхениси в окрестностях Тбилиси, из отложений верхнего олигоцена майкопской толщи, с глубины 1 400 м. Первая из них является высокопарафинистой нефтью, а вторая - нафтеноароматической, так называемой «белой» нефтью с большим выходом светлых (~ 60%) фракций. Согласно «Химической типизации нефтей» [3], исследованные нефти отнесены к двум противоположным химическим типам, тарибанская - к типу А¹, а сацхенисская - к типу Б² [14].

В качестве методов изучения молекулярного состава полициклических нафтенных исследуемых фракций были использованы современные инструментальные методы разделения и исследования указанных структур, обладающие высокой разрешающей способностью и надежностью результатов анализа. В частности, были применены хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС), масс-спектрометрия (МС) и газожидкостная хроматография (ГЖХ) с капиллярными колонками. Для получения концентрата полициклических нафтенных (КПН) широко применяли ТДФ колонки. Парафино-циклопарафиновые ПЦП, выделенные из насыщенных фракций нефтей посредством обычных физико-химических методов, подвергались трехстадийному ТДФ разделению.

При исследованиях нефтей одной из трудно разрешаемых проблем является раздельное определение изопарафинов и циклопарафинов по типу структур и в зависимости от степени их цикличности. Разделение методом ТДФ позволяет успешно разрешать указанную проблему [12, 13, 15]. При удачном подборе оптимальных условий (температурного градиента, времени и кратности деления) и эффективных колонок, становится возможным из нефтяных фракций выделять концентраты тех или иных углеводородных типов. В рассматриваемых исследованиях ТДФ служила главным методом разделения. Для этого были применены микроколонки оригинальной конструкции, сконструированные и изготовленные в лаборатории химии нефти ИФОХ им.П.Г.Меликишвили. Концентрирование полициклических нафтенных было проведено в трехстадийном ТДФ режиме. Смеси конечных фракций (9+10), представляли собой концентраты полициклических нафтенных - КПН. Полученные нафтеновые концентраты подвергали экстракционной кристаллизации с тиокарбамидом. В отличие от существующих вариантов, в представленном исследовании были использованы большие объемные соотношения - фракция : тиокарбамид =1:1 вместо 1:10 [11-16]. В результате стало возможным выделить полицикланы определенных рядов. Дальнейшее исследование экстрактов показало, что углеводороды этих рядов представляли полициклические нафтены с наиболее компактной структурой адамантанового типа строения, сечения молекул которых соответствовали размерам канала включения, образуемого тиомочевинной.

Как уже отмечалось, в исследованиях широко применялся метод МС для оценки группового состава образцов, поэтапно получаемых в ходе разделения, а также термодиффузионных фракций на всех стадиях процесса, что дало возможность следить за степенью концентрирования полициклоалканов. Результаты анализа группового состава КПН, полученные также методом МС, приведены в табл. 1. Эти данные подтверждают, что из насыщенных фракций исследованных нефтей были выделены узкие (~ 70 и 90 %) КПН, содержащие в основном, би-, три-, тетра- и пентациклоалканы (фракций 200-250°C) и три-, тетра- и пентациклоалканы (фракций 250-350°C). В результате изучения молекулярно-массового распределения этих углеводородов было показано, что в КПН тарибанской нефти молекулярные массы тетра- и пентациклоалканов (C_nH_{2n-6} и C_nH_{2n-8}) были сравнительно

малы и соответствовали 13-18 и 15-19 атомам углерода в молекуле, соответственно. Следовательно, они не могли содержать ката-конденсированные шестичленные кольца, которые должны были включать, как минимум, по 18 и 22 атома углеводорода (в молекулах тетра- и пентациклоалканов, соответственно).

Таблица 1. Структурно-групповой состав КПН, выделенных из насыщенных средних фракций (определено методом масс-спектрометрии)

Полициклические нафтены	(масс. %) в нафтеновых концентратах			
	Тарибанской нефти		Сацхенисской нефти	
	200-250 ⁰ С	250-350 ⁰ С	200-250 ⁰ С	250-350 ⁰ С
Моноциклические	10	-	12	-
Бициклические	34	3	36	8
Трициклические	40	18	41	42
в том числе:				
Адамантановые	18	9	21	20
Тетрациклические	14	50	11	31
Пентациклические	2	24	-	18
Гексациклические	-	5	-	1

Это значило, что они состояли из мостиковых, или компактных структур типа адамантановых, в основном не содержащих длинных боковых цепей. Подобные заключения были сделаны и для соответствующей фракции сацхенисской нефти. Как видно из табл. 1, большая часть трициклоалканов в нафтеновых концентратах фракций (250-350⁰С) обеих нефтей была представлена гомологами адамантана. Обнаружены также значительные содержания пентациклоалканов. Таблица 1 и рисунок 1 приведены из обзора [17].

Хроматограммы КПН, ТДФ фр.(9+10) методом ГЖХ на капиллярных колонках (60 и 40 м x 0.25 мм, с апьезоном L при линейном программировании температуры), свидетельствовали об очень сложном составе. Хроматограммы же экстрактов, полученных аддуктообразованием с тиокарбамидом, были намного проще по составу, индивидуализированы и нафтеновый фон в них был значительно понижен.

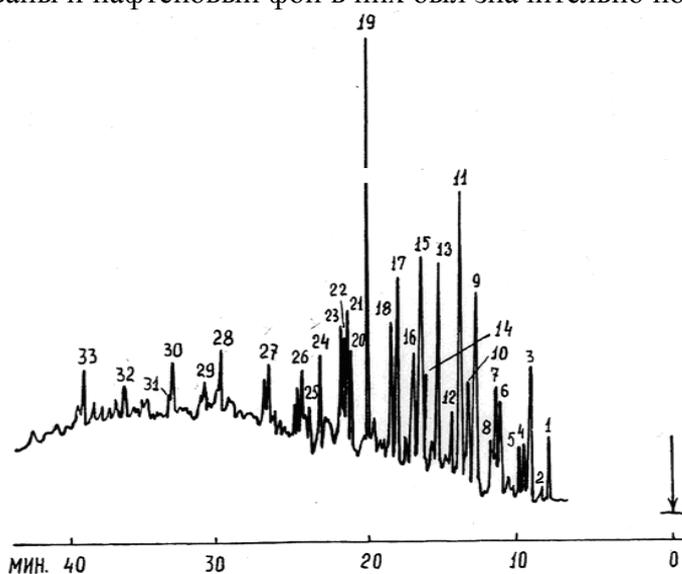


Рисунок 1. Хроматограмма тиокарбамидного экстракта КПН, выделенного из насыщенной фракции 250-350⁰С тарибанской нефти: капиллярная колонка 40м*0,25мм, Апьезон L, программа температуры от 130⁰С, скорость 3⁰мин⁻¹

Методами ГЖХ и ГХ/МС были исследованы углеводороды, образующие комплекс с тиокарбамидом и углеводороды, не образующие комплекс с тиокарбамидом, выделенные из фракций 200-250°C и 250-350°C обеих нефтей.

Во всех исследованных образцах на основе анализа полученных масс-спектров (для основных хроматографических пиков) были обнаружены 70 би-, три-, тетра- и пентациклических нафтенных составов C_{10} - C_{16} . Интерпретация этих спектров, сопоставление их с масс-спектрами модельных аналогов, а также известных нефтяных углеводородов, в сочетании с хроматографическими индексами удерживания, позволили идентифицировать 42 углеводорода, причем некоторые из них были определены в нефтях впервые.

В обзоре [17] представлены характеристические масс-спектры идентифицированных углеводородов, их брутто-формулы, номера пиков углеводородов на соответствующих хроматограммах (номера рисунков), где они были определены, и ссылки на литературные источники, которые были использованы при определении конкретных структур. Концентрации исследуемых углеводородов, согласно проведенным расчетам находились в пределах 0,01-0,03 % мас.

Методом ГХ/МС в средних фракциях (200-250 °С и 250-350 °С) тарибанской и сацхенисской нефтей были идентифицированы: адамантан и девять его гомологов состава C_{10} - C_{13} ; двенадцать трициклических неадамантановых, т.н. протоадамантановых углеводородов состава C_{11} - C_{12} (трициклоундеканы и трициклододеканы); десять тетрациклических адамантановидных углеводородов состава C_{12} - C_{16} (углеводороды, содержащие в полициклической системе адамантановое ядро); четыре пентациклотетрадекана - диамантан ($C_{14}H_{20}$) и три его гомолога состава $C_{15}H_{22}$ [11,17]; шесть бициклических углеводородов сесквитерпанового типа строения, полиметилзамещенные декалины состава C_{14} — C_{16} , структуры которых имеют реликтовый характер[18,19].

Следует отметить углеводороды, которые были впервые определены авторами в нефтях в исследованиях, представленных в данном обзоре. Во фракции 200-250°C тарибанской нефти был найден углеводород с молекулярной массой 150. Анализ масс-спектра данного углеводорода позволил приписать ему структуру трицикло[5,2,2,0^{3,7}]ундекана $C_{14}H_{18}$, который до настоящего исследования не был найден в нефтях, хотя был получен при изомеризации трициклоалканов[6,17,21]. В указанной фракции был также обнаружен углеводород с молекулярной массой 178, в масс-спектре которого присутствовали пики M^+ и $[M-C_3H_7]^+$, и отсутствовал пик иона $[M-C_2H_5]^+$, а в целом, данный спектр соответствовал структуре 1-н-пропиладамантана $C_{13}H_{22}$ [10,11,17,20-24]. По времени удерживания он также соответствовал добавленному эталону этого углеводорода. Присутствие данной структуры в нефти было интересным фактом, так как было известно, что алкиладамантаны с более длинными, чем этильная, группами не образуются в процессе каталитической изомеризации, поэтому присутствие их в нефти считалось маловероятным. В данной фракции тарибанской нефти еще был найден углеводород $C_{13}H_{22}$ с молекулярной массой 178, с малоинтенсивными пиками ионов M^+ и $[M-CH_3]^+$ и с основным пиком m/z 149 $[M-29]^+$. Анализ масс-спектра и хроматографическая подвижность данного углеводорода позволили предположить для этого соединения структуру 1-этил-2 метиладамантана. Он был получен метиленированием 1-этиладамантана[4,24], но о присутствии его в нефти ранее не было известно.

Соотношения протоадамантановых и адамантановых углеводородов в нефтях отражает геохимическую историю нефтей. В частности, судя по данным масс-спектрометрического анализа (табл.1) в исследованных нефтях суммарное содержание неадамантановых углеводородов было приблизительно равно содержанию адамантанов в КПН. Этот факт указывает на среднюю и, с другой стороны, близкую степень катагенной зрелости исследованных нефтей, независимо от их различного химического типа.

Особое внимание в излагаемых исследованиях было уделено наименее изученным в нефтях адамантоидным тетрациклическим структурам, обнаруженным также в исследуемых образцах, которые характеризуются высокой степенью упаковки атомов углерода в тетрациклической системе. В образцах КПН исследуемых нефтей был идентифицирован ряд тетрациклических адамантоподобных углеводородов, из них впервые в нефти были определены метилтетрацикло[6,3,1,1^{6,10}0^{2,6}/тридекан (C₁₄H₂₂) - метилциклопентано адамантан и гомологи тетрацикло[7,3,1,0^{2,7}1^{7,11}/тетрадекана, циклогексаноадамантана C₁₄H₂₂, в частности, четыре метил производных C₁₅H₂₄, по всей вероятности, с метильной группой в адамантановом ядре, а в трех гомологах - в боковом кольце; кроме этого были определены производные указанного углеводорода вплоть до гексаметильного производного.

К адамантоподобным углеводородам нефтей относится и пентациклический углеводород, пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7}.0^{6,11}]тетрадекан. состава C₁₄H₂₀ (диамантан). Для него характерна высокая степень симметрии, чем объясняется возможность существования только трех изомеров метилдиамантана [25-28]. В исследованных нефтях был идентифицирован как сам диамантан, так и все его три метильных гомолога: 4-, 1 - и 3-метилдиамантаны, причем, два последних гомолога с большой вероятностью были найдены в нефтях впервые.

Равновесие метилдиамантанов над хлорированным платиноалюминиевым катализатором в присутствии хлористого водорода было изучено в работах [25-26] и установлено, что среди трех метилдиамантанов самым устойчивым является 4-метилдиамантан (в равновесной смеси его содержание составило около 90 %), так как метильная группа у него ориентирована экваториально ко всем циклогексановым кольцам. В сацхенисской же нефти, среди других гомологов преобладал 3-метилдиамантан. Так, в нафтеновом концентрате фракции 250-350°C этой нефти (рис. 4), соотношения 1-, 3- и 4-метилдиамантанов составляло 1:3:1 [8,17], что значительно отличалось от их равновесного содержания 10:3:87 [28]. Данный факт еще раз указывал на сравнительно невысокую степень превращения углеводородов сацхенисской нефти. Все эти изомеры определены в нафтеновом концентрате, а в углеводородах, образующих комплекс с тиомочевинной, 1- и 3-метилдиамантаны были представлены в меньших количествах. Диамантан и 4-метилдиамантан, как и ожидали, присутствовали в тиомочевинных экстрактах как тарибанской, так и сацхенисской нефтей. Этот факт можно объяснить по-видимому тем, что молекула 4-метилдиамантана имеет наименьший объем, и следовательно, легче, чем другие изомеры, вступает в реакцию комплексообразования.

Кроме того, в исследованных нефтях были обнаружены 28 неизвестных углеводородов, получены их хроматографические и масс-спектральные характеристики. Структуры этих углеводородов не были доказаны из-за отсутствия их синтетических аналогов, а, следовательно, и их характеристических масс-спектров, хотя на основе анализа полученных данных было установлено, что все они относятся к три-, тетра- и пентациклическим нафтенам состава C₁₂-C₁₅ и явно имеют мостиковый тип сочленения колец и компактную структуру адамантанового типа. Анализ их масс-спектров приведен в работах [6,8,29].

До начала настоящего исследования, изучение подобных структур, за небольшим исключением, проводились в сильно нафтеновых нефтях и нефтях, содержащих мало бензинов. Авторами многих работ было показано, что действительно, согласно предположениям, сделанным первооткрывателем адамантана С. Ланда, углеводороды данного класса в заметных количествах могли присутствовать в нефтях указанного типа. Хотя исследованные нефти месторождений Тарибана и Сацхениси имели противоположный тип, в них определены углеводороды, соответствующие полиэдрам в довольно большом наборе.

Шесть углеводородов реликтового типа строения в довольно высоких концентрациях были обнаружены в грузинской парафинистой нефти Тарибана и три углеводорода в нафтено-ароматической нефти Сацхениси [18,19]. Все они были ранее найдены в некоторых зарубежных сильно превращенных нефтях, например, в докембрийской нефти Сивинского месторождения, тогда как исследованные грузинские нефти характеризуются средней степенью катагенетического превращения. Строение данных углеводородов было определено масс-спектрометрическим методом с привлечением целого ряда соответствующих литературных источников [17-19]. Трём углеводородам из них с двумя геминальными CH_3 группами были приписаны структуры сесквитерпаного типа состава $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, а остальным трём - подобных им полиметилзамещенных трансдекалинов. Особенность строения этих углеводородов указывает на общность их генезиса, и они имеют явно реликтовый характер.

Основные выводы

В средних фракциях (200-250°C и 250-350°C) тарибанской и сацхениской нефтей присутствуют углеводороды, принадлежащие к определенным гомологическим рядам. Во всяком случае, был идентифицирован хотя бы первый член гомологического ряда и его метальный гомолог, а в одном из рядов, в частности, тетрацикло[7,3,1,0^{2,7},1¹¹]тетрадекана (циклогексаноадамantan), обнаружены гомологи вплоть до гексаметильного аналога, причем четыре из них были идентифицированы. На рисунке 1 четко вырисовывается хроматографическая картинка, характерная для элюирования гомологической серии, пик первого члена которого, циклогексаноадамantan, отмечен номером 19, дальше следуют пики его гомологов №№24,27,28,30,32,33- масс-спектральные данные этих углеводородов подтверждают это предположение [28]. Изученные углеводороды относятся к рядам адамантана ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), этаноадамantan ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$), циклопентаноадамantan ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}$), циклогексаноадамantan ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}$), диамantan ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}$), а также трициклоундеканов и трициклододеканов (C_{11} - C_{12}), все эти углеводороды относятся к классу насыщенных полициклоалкановых углеводородов компактной структуры, так называемым каркасным соединениям. Полученные данные позволили сделать предположение, что случайных соединений в нефти нет, все присутствующие в ней структуры взаимосвязаны и должны присутствовать в ней в виде генетически связанных рядов. Становится очевидным, что в качестве гомологических серий, кроме обычных, должны рассматриваться углеводороды, имеющие свое полициклическое ядро и различное количество алкильных заместителей. Данное положение, по всей вероятности, является одним из определяющих факторов многокомпонентности нефтяных фракций и, следовательно, сложности их изучения.

В результате проведенных исследований стало очевидным, что независимо от химического типа, исследованные нефти имели одинаковый компонентный состав нафтеновых концентратов средних фракций, отличающиеся лишь количественным содержанием компонентов. Эти данные согласуются с выводами Ф. Россини об идентичности качественного углеводородного состава бензиновых фракций, сделанными им полвека назад на основании изучения ряда нефтей [27].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Меликадзе Л.Д., Ушараули Э.А., Дзамукашвили А.А., Мачабели М.А.. Исследование некоторых нефтей Грузии на содержание углеводородов адамантанового ряда, *Сообщ. АН ГССР* 68, 81-84 (1972).
2. Ушараули Э.А., Топурия Э.Н. Исследование грузинских нефтей на содержание адамантана и его производных. *Сообщ. АН ГССР* 72. 331-364 (1973).
3. Петров А.А. Углеводороды нефти. Наука, Москва, 1981.

4. Богомолов А.И., Темянко М.Б., Хотинцева Л.И.. Современные методы исследования нефтей. Недра, Ленинград, 1984, 431с.
5. Багрий Е.И. Углеводороды ряда адамантана, *Нефтехимия* 23, 723-739 (1983).
6. Топурия Э.Н.. Полициклические нафтены средних фракций нефтей Грузии, Дис. канд. хим. наук, Институт нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва. 1989.
7. Дидидзе А.В., Пустильникова С.Д., Арефьев О.А., Петров А.А. Исследование индивидуального состава высокомолекулярных насыщенных углеводородов грузинских нефтей, *Нефтехимия* 19, 336-343 (1979).
8. Топурия Э.Н., Меликадзе Л.Д., Мусаев И.А., Микая А.И., Курашова Э.Х. К изучению полициклических нафтенов тарибанской и сацхенисской нефтей», *Сообщ. АН ГССР* 123, 553-556 (1986).
9. Топурия Э.Н., Микая А.И., Схиртладзе Н.Н. Каркасные соединения в грузинских нефтях, Тез. докл. Всесоюзной конференции по перспективам развития каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности, Киев, 1986, с. 145.
10. Топурия Э.Н., Микая А.И., Меликадзе Л.Д., Курашова Э.Х., Схиртладзе Н.Н. Полициклические нафтены фракции 200-250 °С тарибанской нефти (Грузинская ССР), *Сообщ. АН ГССР* 128. 49-52(1987).
11. Топурия Э.Н., Меликадзе Л.Д., Курашова Э.Х. Полициклические нафтены средних фракций тарибанской и сацхенисской нефтей, Тез. докл. Всесоюзной конференции по химии нефти, Томск, 1988, с. 173.
12. Топурия Э.Н., Меликадзе Л.Д., Курашова Э.Х. Способ выделения концентрата полициклических нафтенов из средних фракций нефтей. – Сборник трудов VII нефтехимического симпозиума социалистических стран, Киев, 1990, с.56.
13. Топурия Э.Н., Ушараули Э.А., Кортава Л.М., Мchedlishvili И.Дж., Схиртладзе Н.Н., Бахтуридзе Г.Ш.. Термодиффузионные колонки оригинальной конструкции, Тез. докл. V Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конф., Баку. 2002, с.133.
14. Топурия Э.Н., Ушараули Э.А., Кортава Л.М., Мchedlishvili И.Дж., Схиртладзе Н.Н., Гвердцители Д.Д., Эдилашвили И.Л., Химическая типизация тарибанской и сацхенисской нефтей, *Georg. Eng. News*, 2003, 2, с. 175-180.
15. Топурия Э.Н., Хецуриани Н.Т., Эдилашвили И.Л., Схиртладзе Н.Н. и др. Разделение изопарафино-циклопарафиновых углеводородов нефтяных фракций 250-350⁰С методом термической диффузии». *Химический журнал Грузии*, 2005, т.6, №5, с.465-470.
16. Топурия Э.Н., Хецуриани Н.Т., Леквейшвили Э.Г., Мchedlishvili И.Дж. Тиокарбамидная экстракция полициклических нафтенов C₁₀- C₁₆ из нефтей. *Химический журнал Грузии*, 2009, т.9, №6, с.521-524.
17. Топурия Э.Н., Леквейшвили Э.Г., Хецуриани Н.Т., Эдилашвили И.Л. Исследования углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс и хроматомасс-спектрометрии. *Обзор, Масс-спектрометрия*, 2007, 4(3), с.198-226.
18. Топурия Э.Н., Хецуриани Н.Т., Леквейшвили Э.Г., Мchedlishvili И.Дж. Реликтовые углеводороды в грузинских нефтях. *Известия НАН Грузии, сер.химическая*, 2008, т.34, №3, с.321-329.
19. Цицишвили В.Г., Топурия Э.Н., Хецуриани Н.Т., Дидидзе А.В., Мchedlishvili И.Дж. О биологических маркерах в некоторых грузинских нефтях. Тезисы докладов, VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, 2009, с.135.
20. Головкина Л.С., Русинова Г.В., Петров Ал.А.. «Масс-спектрометрия насыщенных углеводородов», *Успехи химии*, 1984, 9, с. 1493-1523.
21. Петров Ал.А., Головкина Л.С., Г.В. Русинова. Масс-спектры нефтяных углеводородов. *Справочник, Недра. Москва, 1986, 310с.*
22. Санин П.И., Багрий Е.И., Цицугина Н.Н., Сучкова А.А., Мусаев И.А., Курашова Э.Х. Об алкиладамантанах нефти. *Нефтехимия*, 1974, 14, с.333-340.
23. Полякова А.А., Храмова Э.В., Багрий Е.И., Цицугина Н.Н., Лукашенко И.М.,

- Фрид Т.Ю., Санин П.И. Масс-спектрометрическое исследование алкиладамантанов, *Нефтехимия*, 1973,13, с.9-16.
24. Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И.. Стереохимия и равновесные соотношения алкиладамантанов состава $C_{11}H_{22}$, *Нефтехимия*, 1970, 10, 480-488.
25. Gund T.M., Osawa E., Williams V.Z., Schleyer P.R. Di- mantane. 1. Preparation of diamantane. Physical and spectral properties, *J. Organ. Chem.* 1974, 39, 2979-2987.
26. S. Hala, J. Novak, S. Landa, Methyl-homologen des Diamantans, *Sbor. Vysoke Skoly Chem.- Technol. Praha, Ser. D* 1969, 19, 19-37.
27. Мусаев И.А., Багрий Е.И., Курашова Э.Х. Заикин. П.И. Санин. «Диамантан и 4-метилдиамантан в нафталанской и русской нефтях», *Нефтехимия* 1983, 5, 600-603.
28. Hamilton R., Johnston D.E., McKervey M.A., Rooney J.J. Gas-phase conformational preference of the methyl group from equilibration of 1-, 3- and 4-methyl-diamantane on a chlorinated platinum-alumina catalyst., *Amer. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 22, 1209-1210.
29. Топурия Э.Н., Хецуриани Н.Т. Масс- и хроматомасс-спектрометрическое изучение индивидуального состава полициклоалканов средних фракции грузинских нефтей. Материалы международной конференции Petromass 2011, Москва, с.1443-151.
30. Россини Ф.Д. «Углеводороды нефти». *Нефтехимия* 1967, 7, 906-916.

ნავთიანობის ნახშირწყალბადების კვლევა საქართველოს ნავთობებში

ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი, ზურაბ გონგლიშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ტარიბანისა და საცხენისის ნავთობების 200-250⁰C და 250-350⁰C ნაჯერი ფრაქციებიდან გამოყოფილ ნაფტენურ კონცენტრატებში ქრომატომას-სპექტრომეტრიის მეთოდით ნაპოვნია 70 C₁₀-C₁₆ შემადგენლობის მქონე ტრი-, ტეტრა- და პენტაციკლური კომპაქტური აგებულების მქონე კარკასული ნახშირწყალბადები, აქედან 42 ნაერთი იდენტიფიცირებულია.

საკვლევ ნავთობებში აღმოჩენილია კარკასული ნახშირწყალბადების რამდენიმე ჰომოლოგიური რიგი, ხოლო ტარიბანის ნავთობში ტეტრაციკლო[7,3,1,0^{2,7},1^{7,11}]ტეტრადეკანის ახალ ჰომოლოგიურ სერიასში დიდი ალბათობით ნავარაუდევია ჰომოლოგების არსებობა ჰექსამეთილწარმოებულის ჩათვლით. გამოთქმულია მოსაზრება ნავთობების მრავალკომპონენტურობის შესახებ.

ტარიბანის პარაფინული და საცხენისის ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებიდან გამოყოფილი ნაფტენურ კონცენტრატებს, მიუხედავად ამ ნავთობების საპირისპირო ქიმიური ბუნებისა, გააჩნიათ მსგავსი კომპონენტური შემადგენლობა, განსხვავება მდგომარეობს მხოლოდ მათ რაოდენობრივ შემცველობაში.

INVESTIGATION OF NAPHTHENE HYDROCARBONS OF GEORGIAN OILS

E.N.Topuria, N.T.Khetsuriani, Z.Gonglishvili,
Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

By method of chromato-mass-spectrometric investigation of naphthene concentrates isolated from saturated 200-250⁰C, 250-350⁰C fractions of Taribana and Satskhenisi oils 70 tri-, tetra-, pentacyclic cage hydrocarbons with compact structure and C₁₀-C₁₆ composition are found. 42 of them are identified.

The presence of several homologous series of cage hydrocarbons are found in the investigated oils. As to Taribani oil, homologues of tetracyclo[7,3,1,0^{2,7},1^{7,11}]tetradecane up to hexamethyl analogue are supposed in it with high probability. Multicomponent composition of oils is suggested.

In spite of antipodal chemical type of the naphthene concentrates obtained from Taribana paraffinic and Satskhenisi naphtheno-aromatic oils they have the same component composition differing only by quantitative content.

РАЗДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДНИХ И ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЯХ НЕФТЕЙ

В.Г.Цицишвили, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани

Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили
г. Тбилиси, Грузия

E-mail: natixeco@yahoo.com

В природе сернистые нефти весьма распространены. Но с точки зрения их эксплуатации весьма важна проблема их обессеривания, так как сернистые соединения нефти ухудшают эксплуатационные свойства нефтепродуктов, вызывают коррозию моторных частей и загрязнение окружающей среды. Но с другой стороны весьма важно выделение серосодержащих соединений из нефтей для их использования в нефтехимическом синтезе [1,2]. Исходя из этого, большое внимание уделено усовершенствованию методов выделения указанных соединений из нефтей в нативном виде. Существующие в настоящее время методы - экстракция, ректификация, окисление пероксидом водорода, комплексообразование и др. являются малоэффективными [3,4,5]. Наиболее доступным, дешевым и технически простым является метод адсорбционной хроматографии с использованием высокоэффективных адсорбентов - цеолитов, которые дают возможность выделения S-соединений из нефтей без изменения их структуры.

Целью исследования являлось: 1) изучение процессов разделения углеводородов и сернистых соединений в нефтях и нефтепродуктах с применением модифицированных форм клиноптилолита (месторождение Хекордзула); 2) разделение ароматических углеводородов и S-соединений с применением реакции фотоконденсации с малеиновым ангидридом. Объектами исследования были взяты реактивное топливо ТС-1 (т.кип. 130-165⁰С), ароматическая фракция 475-525⁰С норийской нефти и фракция 450-500⁰С смешанной сернистой нефти. Был применен клиноптилолит (величина зерен 1-2мм), модифицированный 1N HCl и 2N HCl кислотой. При хроматографировании ТС-1 на клиноптилолите были получены следующие фракции: рафинат I, полученный продуванием аргоном; рафинат II, полученный элюированием n-гексаном; фракция полученная элюированием и экстракцией этанолом. Соотношение адсорбента и исследуемого сырья составляло 1:0,36 и 1:0,72. Как показали исследования, при применении клиноптилолита, модифицированного 1N HCl и 2N HCl кислотами, в случае ТС-1 степень обессеривания составляет 85-88%,мас. и 94-96%,мас. (при соотношении адсорбент: сырье = 1:0,36). Но при соотношении 1 : 0,72, степень обессеривания уменьшается до 85,5%,мас. (1N HCl) и 88,0%,мас. (2N HCl). Следует отметить, что в обоих случаях наблюдается аналогичная закономерность - увеличение концентрации соляной кислоты вызывает повышение степени обессеривания. Была определена также адсорбционная емкость клиноптилолита в отношении сырья. В случае ТС-1 адсорбционная емкость клиноптилолита составляет 0,019 г/100г (1N HCl) и 0,021 г/100г (2N HCl). В таблице 1 приведены результаты адсорбционного выделения S-соединений в случае ТС-1.

Была проведена также обработка клиноптилолитом ароматической фракции 475-525⁰С норийской нефти ($S_{\text{общ.}}=0,2500$; адсорбент: сырье = 1: 0,06). В случае клиноптилолита, модифицированного 1N HCl-ой степень обессеривания составляет 81,0%,мас., а в случае 2N HCl – 89%, мас. Аналогично было проведено обессеривание смешанной сернистой нефти фракция 450-500⁰С. Степени обессеривания составляют 83-85%,мас. (1N HCl) и 88-90%,мас. (2N HCl).

Интересные результаты были получены при исследовании объектов, в которые искусственно были внесены этилтиол и бензтиофен. В таблице 3 приведены результаты

адсорбционного выделения S-соединений при искусственном внесении этилтиола в ТС-1. Исследования показали, что степень обессеривания составляет 96,0%,мас. и 97,2%,мас. на клиноптилолитах, модифицированных 1N HCl и 2N HCl-ой. Соответственно адсорбционная емкость цеолита составляет 0,55г/100г и 0,59г/100г. Клиноптилолит, модифицированный кислотой, является хорошим адсорбентом. Ввиду малого размера молекулы этилтиола адсорбция его происходит на первичной пористой системе адсорбента.

Результаты адсорбционного выделения сераорганических соединений из реактивного топлива ТС-1 при введении бензтиофена на клиноптило-литах, модифицированных 1N HCl и 2N HCl-ой, приведены в таблице 4. Опыты проводились при соотношении адсорбент: сырье=1:0,36 и 1:0,6. Из данных таблицы видно, что как в случае 1N HCl, так и 2N HCl степень обессеривания при соотношении адсорбент : сырье=1:0,36 равна 77,0%,мас. и 80,0%,мас, а при соотношении адсорбент : сырье=1:0,6 степень обессеривания уменьшается до 47,3%,мас. и 55,0%,мас. Во фракциях, полученных элюированием и экстракцией этанолом $S_{\text{общ}}$ увеличивается по сравнению с начальным (0,2105%,мас.) до 0,2290%,мас. и 0,3100%,мас. соответственно. Уменьшение степени обессеривания объясняется большим размером молекулы бензтиофена, его адсорбция происходит на вторичной пористой структуре клиноптилолита. Таким образом, клиноптилолит, модифицированный 1N HCl и 2N HCl-ой, представляет собой эффективный адсорбент для сернистых соединений средних фракций нефти и высококипящих фракций малосернистых нефтей.

Клиноптилолит отличается высокой адсорбционной способностью в отношении алифатических тиолов и сульфидов, но в отношении бенз- и дибензтиофенов адсорбционная активность уменьшается. Исходя из этого в высококипящих фракциях сернистых нефтей, в которых растет доля конденсированных сернистых соединений, клиноптилолит не обеспечивает нормальное разделение ароматических углеводородов и S-соединений. С этой целью нами был разработан метод разделения ароматических углеводородов и S-соединений нефти на основе реакции фотоконденсации с малеиновым ангидридом[7].

Исследования были проведены на реактивном топливе ТС-1(т.кип. 130-165⁰С), фракции 475-525⁰С норийской нефти и фракции 450-500⁰С смешанной сернистой нефти. Исследуемые фракции облучались с малеиновым ангидридом в н.гексане в инертной среде при 10-15⁰С ртутно-кварцовой реакторе в течение 6 час[7]. Фотоаддукты выделялись обработкой 10% КОН и последующим подкислением. Впоследствии проводилось фоторазложение фотоаддуктов в этаноле на исходные продукты. В таблице 5 приведены данные по содержанию серы в исходном сырье, фотоаддуктах и продуктах разложения фотоаддуктов. Исследования показали, что в высококипящих фракциях аналогично ароматическим углеводородам в реакцию фотоконденсации с малеиновым ангидридом вступают и S-соединения. Исходя из этого, в фотоаддуктах содержание серы высокое, но в продуктах разложения аддуктов- весьма незначительное так как фотоаддукты S-соединений не разлагаются легко на исходные продукты. Что касается средних фракций (ТС-1) в фотоаддуктах содержание серы уменьшается по сравнению с начальным, но в продуктах разложения фотоаддуктов резко уменьшается.

Эту закономерность можно объяснить тем, что в высококипящих фракциях увеличивается содержание тиофенов, бенз- и дибензтиофенов, которые по природе сходны с аренами и реагируют с малеиновым ангидридом. Степени обессеривания составляют в случае ТС-1 70-72%,мас., норийской нефти - 94-95%,мас. смешанной сернистой нефти - 93-96%, мас. Показано, что реакцией фотоконденсации с малеиновым ангидридом возможно четкое разделение аренов и сернистых соединений как в средних, так и высококипящих фракциях нефти.

Таблица 1. Результаты хроматографического выделения сероорганических соединений из реактивного топлива ТС-1 на модифицированных соляной кислотой клиноптилолитах

№	Адсорбент	Природа выделенной фракции	Выход, г	Выход, мас. %	S _{общ.} мас. %	Степень обессеривания, мас. %	Масса исходного сырья, г	S _{общ.} в исходном сырье, мас. %	Адсорбент /сырье	Масса цеолита, г	Отношение исходного и конечного мас. %
1	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Рафинат I, полученный продуванием	2,26	15	0,0161	88,14	15,0	0,0475	1:0,36	41,5	2,96
2			1,20	8,0	0,0109	96,38	15,0	0,0475	1:0,36	41,5	4,75
3	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Рафинат I, полученный продуванием	15,41	47,0	0,0170	85,5	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	2,79
4			3,50	11,6	0,0540	-	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	4,31
5			8,23	27,0	0,1100	-	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	-
6	Клиноптилолит, модифицированный 2N HCl-ой	Рафинат I, полученный продуванием	15,93	53,1	0,0111	93,9	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	4,27
7			4,20	14,0	0,0410	-	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	1,16
8	Клиноптилолит, модифицированный 2N HCl-ой	Фракция, полученная элюированием и экстракцией этанолом	6,30	21,0	0,1200	-	30,0	0,0475	1:0,72	41,5	-

Таблица 2. Результаты хроматографического выделения сероорганических соединений из высококипящих фракций норийской нефти на модифицированных соляной кислотой клиноптилолитах

№	Адсорбент	Природа выделенной фракции	Выход, г	Выход, мас. %	S _{общ.} мас. %	Степень обессеривания, мас. %	Масса исходного сырья, г	S _{общ.} в исходном сырье, мас. %	Адсорбент /сырье	Масса цеолита, г	Отношение исходного и конечного мас. %
1	Клиноптилолит, модифицированный 2N HCl-ой	Рафинат I, (элюат н.гексаном)	2,7	72,0	0,0325	89,43	3,75+11,25 н.гексан	0,2515	1:0,06	41,5	3,70
2	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Фракция, полученная элюированием и экстракцией этанолом	0,7	18,6	0,4285	-	3,75+11,25 н.гексан	0,2515	1:0,06	41,5	-
3	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Рафинат I, (элюат н.гексаном)	1,9	69,2	0,5263	81,0	2,6+12 н.гексан	2,77	1:0,06	41,5	5,30

Таблица 3. Результаты хроматографического выделения сероорганических соединений из ТС-1, в который искусственно внесен этилтиол

№	Адсорбент	Природа выделенной фракции	Выход, г	Выход, мас. %	S _{общ.} мас. %	Степень обессеривания, мас. %	Масса исходного сырья, г	S _{общ.} в исходном сырье, мас. %	Адсорбент /сырье	Масса цеолита, г	Отношение исходного и конечного мас. %
1	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Рафинат I, полученный продуванием	8,77	55,2	0,0714	96,1	15+0,3 C ₂ H ₅ SH	1,0301	1:0,038	41,5	14,4
2	Клиноптилолит, модифицированный 2N HCl-ой	Рафинат I, полученный продуванием	7,95	51,9	0,0651	96,8	15+0,3 C ₂ H ₅ SH	1,0301	1:0,038	41,5	15,8

Таблица 4. Результаты хроматографического выделения сераорганических соединений из ТС-1, в который искусственно внесен бензтиофен (бт)

№	Адсорбент	Природа выделенной фракции	Выход, г	Выход, мас. %	С _{общ.} мас. %	Степень обессеривания, мас. %	Масса исходного сырья, г	С _{общ.} в исходном сырье, мас. %	Адсорбент /сырье	Масса цеолита, г
1	Клиноптилолит, модифицированный 1N HCl-ой	Рафинаг I, полученный продуванием	3,50	23,3	0,1983	80,7	15+0,1436г	0,2105	1:0,36	50,0
2			15,85	52,3	0,1972	47,6	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0
3		Рафинаг II, (элюат н.гексаном) Фракция, полученная элюированием и экстракцией этанолом	5,05	16,6	0,2190	-	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0
4			7,50	25,0	0,2290	-	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0
5	Клиноптилолит, модифицированный 2N HCl-ой	Рафинаг I, полученный продуванием	1,92	8,0	0,2153	77,2	15+0,1436г	0,2105	1:0,36	50,0
6			14,72	48,6	0,1957	55,6	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0
7		Рафинаг II, (элюат н.гексаном)	2,90	9,5	0,2201	-	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0
8		Фракция, полученная элюированием и экстракцией этанолом	6,60	22,0	0,3100	-	30+0,286 бт	0,2105	1:0,6	50,0

Таблица 5. Содержание серы в исходном сырье, фотоаддуктах с малеиновым ангидридом и продуктах их разложения

№	Наименование образца	Содержание серы, мас. %
1.	Реактивное топливо ТС-1	0,0475
2.	Фотоаддукт	0,0205
3.	Продукт разложения фотоаддукта	0,0150
4.	Фракция 475-525 ⁰ С норийской нефти	0,2515
5.	Фотоаддукт	0,2480
6.	Продукт разложения фотоаддукта	0,0102
7.	Смешенная сернистая нефть	2,9000
8.	Фотоаддукт	3,1000
9.	Продукт разложения фотоаддукта	0,1101

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Е.М.Бенашвили. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. Тбилиси, Мецниереба, 1987, 150с.
2. Н.К.Ляпина. Химия и физико-химия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. М., Наука, 1984, 120с.
3. В.Ф.Камьянов, В.С.Аксенов, В.И.Тимов. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск, Наука, 1983, 298с.
4. Р.С.Мин, И.А.Савинова. Выделение сернистых соединений нефти растворами хлоридов металлов в электронодонорных органических растворителях. Нефтехимия, 1997, 37(6), с.543-551.
5. Современные методы исследования нефтей. Под ред. А.И.Богомолова, М.Б.Темянка, Л.И.Хотынцевой. Л., Недра, 1984, 431с.
6. Э.Г.Леквейшвили. Разделение ароматических углеводородов и сернистых соединений полугудрона смешанной сернистой нефти. Сообщ.АН ГССР, 1989, 134(1), с.113-116.

SEPARATION OF AROMATIC HYDROCARBONS AND SULFUR-ORGANIC COMPOUNDS FROM MIDDLE AND HIGH-BOILING FRACTIONS OF PETROLEUM

V.G.Tsitsishvili, E.G.Lekveishvili, N.T.Khetsuriani

SUMMARY

Separation of aromatic hydrocarbons and sulfur organic compounds from various oils (reactive fuel TC-1, norio oil and mixed sulfur oil) was studied by 1N HCl and 2N HCl modified clinoptilolite (Hekordzula deposit) on the basis of photocondensation reaction with maleic anhydride. It is shown that the acid modified clinoptilolite acts as an efficient adsorbent in low and middle fractions, especially for thiols. As adsorption capacity is lower in respect to high-boiling fractions. Desulphurization of petroleum fractions on the basis of photocondensation reaction with maleic anhydride showed that by application of this method arene and S-compounds might be separated and arene concentrates of rather high purity might be obtained both from middle and high-boiling fractions of petroleum.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

Э.А. Ушараули, Л.М. Кортава, И.Дж.Мчедlishvili, К.Г.Годердзишвили

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

Среди ученых, занимающихся изучением состава и свойств смолисто-асфальтеновых веществ нефти, практически общим стало представление, по которому основными структурными блоками молекул смол и асфальтенов являются полициклические конденсированные, преимущественно ароматические, системы (1, 2).

Для исследования упомянутых систем смолисто-асфальтеновых веществ нефти мы использовали разработанный нами гидропиролитический метод фрагментации углеводородов (3). Применимость метода в отношении углеводородов нефти была доказана изучением устойчивости ароматических структур индивидуальных полициклоароматических углеводородов (4,5). Перспективность применения автоклавного гидропириролиза для определения ароматических фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ исследовали на примере нефтей норийского, супсинского и самгорского месторождений.

Асфальтены осаждали из растворов указанных нефтей в петролейном эфире с к.к. 70⁰С, в соотношении 1 : 39 и многократно промывали тем же растворителем до полного исчезновения окраски фильтратов. Оставшийся после осаждения асфальтенов раствор пропускали через колонку с силикагелем марки АСК. Колонку тщательно промывали петролейным эфиром, а затем в аппарате Сокслета из соответствующей зоны силикагеля экстрагировали бензолом смолистые вещества.

После удаления растворителей смолы и асфальтены подвергали гидропириролизу в стальном пробирочном автоклаве при температуре 450⁰С и продолжительности процесса 4 ч. Гидропириролизаты извлекали диоксаном и анализировали при помощи газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и масс-спектрометрии. Газо-жидкостную хроматографию проводили на хроматографе «Цвет-102» на колонке длиной 6 м с хромосорбом W, на который было нанесено 20% хлористого лития. Газ-носитель – водород, детектор – пламенно-ионизационный. Идентификацию хроматографических пиков проводили посредством добавления к анализируемому веществу эталонных углеводородов.

Масс-спектрометрический анализ гидропириролизатов проводили на масс-спектрометре «Varian SS166» при непосредственном введении исследуемых образцов в камеру ионизации источников ионов масс-спектрометра при энергии электронов 50 эВ.

Состав гидропириролизатов определяли по пикам молекулярных ионов с учетом поправки на естественную распространенность изотопов ¹²С и ¹³С и коэффициентов относительной чувствительности, отражающих относительную вероятность образования ионов для разных соединений (6, 7).

ГЖХ-анализ гидропириролизатов смол и асфальтенов показал, что по составу они почти одинаковы, содержат одни и те же ароматические структуры и отличаются друг от друга лишь по количественному соотношению этих структур.

В качестве примера на рисунке 1 приводятся хроматограммы гидропириролизатов смол и асфальтенов норийской нефти. В них, как и на хроматограммах гидропириролизатов других нефтей, были идентифицированы нафталин, флуорен, дифенил, фенантрен, пирен, хризен и алкилпроизводные некоторых из них.

Данные масс-спектрометрического анализа пириролизатов смол и асфальтенов подтверждают результаты ГЖХ-анализа (таблица 1).

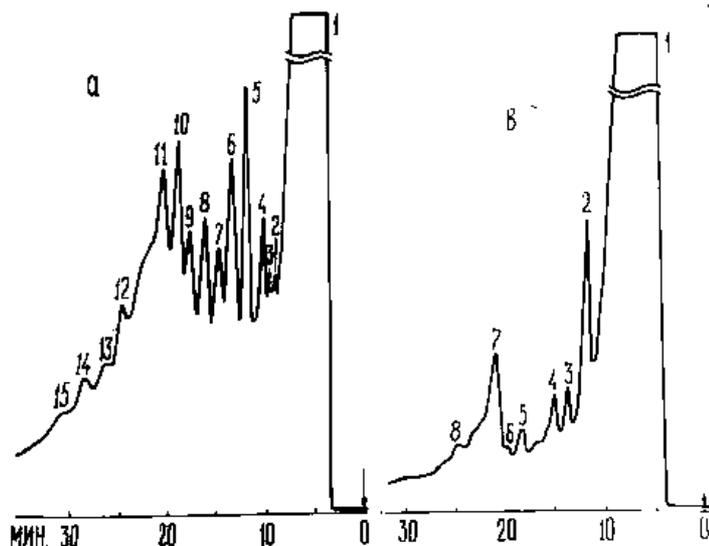


Рис. 1. Хроматограммы гидропиролизатов смол (а) и асфальтенов (в) норийской нефти.
 (а): 1 – диоксан, 4 – нафталин, 5 – метилнафталин, 8 – флуорен, 10 – фенантрен, 11 – метилфенантрен, 14 – хризен.
 (в): 1 – диоксан, 2 – нафталин, 3 – метилнафталин, 5 – флуорен, 7 – фенантрен.
 Остальные пики не идентифицированы.

Таблица 1. Групповой состав гидропиролизатов смол и асфальтенов грузинских нефтей, масс. %

x в формуле C_nH_{2n-x}	Масса первого члена ряда	Норийская нефти		Самгорская нефть		Супсинская нефть	
		Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены
12	128	4,3	4,2	3,7	3,5	4,3	4,4
14	154	1,8	1,7	1,5	1,4	1,5	1,6
14	168	3,2	3,7	4,5	3,8	6,7	3,2
16	166	2,2	2,0	1,8	1,7	2,2	2,3
16	180	6,9	6,3	6,3	4,8	7,0	6,0
18	178	7,9	7,8	4,3	4,0	7,6	7,7
20	204	13,7	10,7	7,0	9,0	10,1	11,0
22	202	11,9	15,1	8,0	13,5	14,0	15,0
24	228	13,2	13,1	11,3	13,0	12,0	12,8
26	254	7,8	7,7	8,0	11,0	8,9	9,0
28	252	7,8	9,0	13,0	12,2	9,9	10,4
30	278	4,2	3,7	5,6	5,2	3,8	3,0
32	276	2,1	2,6	6,7	4,5	3,0	2,4
32	304	3,3	2,8	3,4	2,6	2,5	2,6
34	302	2,1	1,5	2,4	2,2	1,3	1,6
34	330	1,3	1,1	1,4	1,2	0,9	0,9
36	328	1,0	1,1	2,2	1,5	0,9	1,4
36	300	0,7	1,7	2,4	1,4	0,8	0,8
38	326	1,4	1,2	2,8	1,2	0,9	1,1
38	354	0,3	0,6	0,4	0,7	0,8	1,2
40	352	1,0	0,5	0,9	0,4	0,3	0,5
42	350	0,4	0,5	1,1	0,5	0,2	-
42	378	0,6	0,7	0,5	0,4	0,3	0,4
44	376	0,3	0,5	0,4	0,3	0,1	0,4
46	374	0,6	0,2	0,4	-	-	0,3

По данным масс-спектров групповой состав гидропиролизатов исследуемых образцов показывает, что все они содержат одинаковые структуры. В них в значительном количестве содержатся фенантрен, пирен, хризен, перилен и их алкил- и нафтенопроизводные. Довольно много имеется ароматических структур с большим числом колец в конденсированной системе, хотя наибольшую часть их составляют соединения со степенью водородной ненасыщенности C_nH_{2n-x} до $x=30$, т.е. перечисленные выше ароматические углеводородные структуры.

Наряду со смолисто-асфальтовыми веществами нефти, методом автоклавного гидропиролиза были также исследованы некоторые природные битумы Грузии. Как известно, в Грузии имеется ряд проявлений битуминозных пород, изучение которых имеет большое теоретическое и практическое значение как с точки зрения геохимии нефти, так и для выявления возможностей их целесообразного освоения.

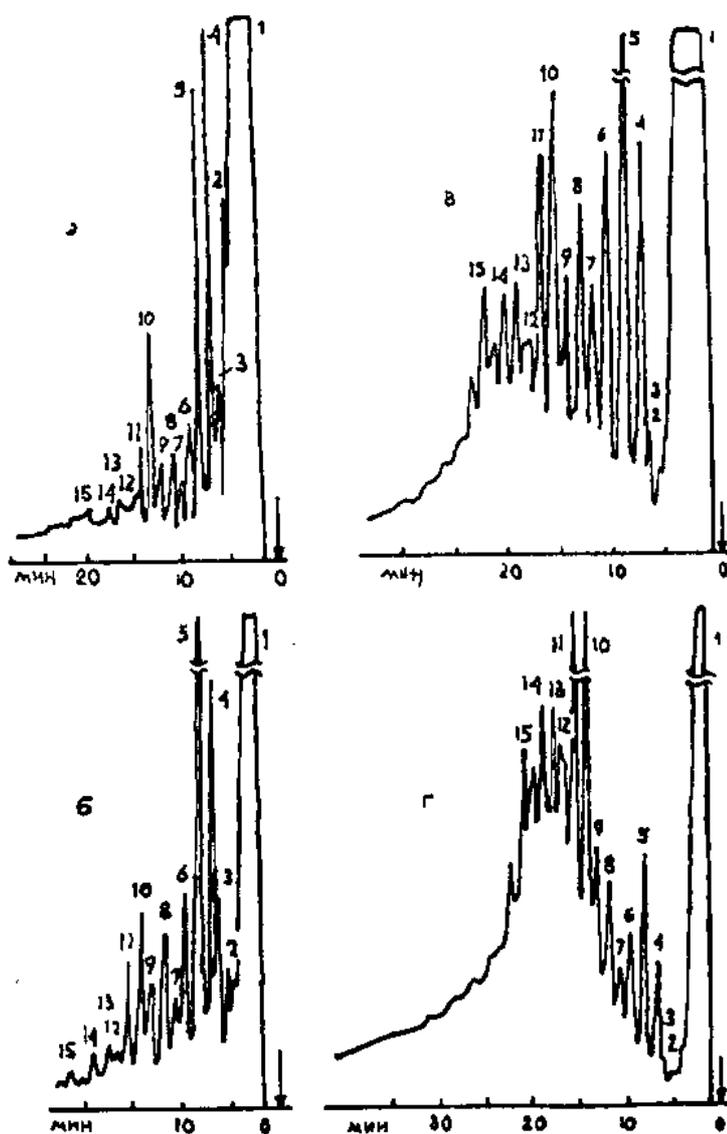


Рис. 2. Хроматограммы гидропиролизатов хлороформных экстрактов природных битумов Грузии: Переход Кари (а), Байа-1 (б), Байда-2 (в), Полпой-Тейби (г), 1 – диоксан, 4 – нафталин, 5 – метилнафталин, 6 – дифенил, 8 – флуорен, 10 – фенантрен, 11 – метиленафенантрен, 13 – пирен, 15 – хризен. Остальные пики не идентифицированы. Температура анализа $100^{\circ}C \rightarrow 10^0$ мин. $\rightarrow 325^{\circ}C$.

В качестве объектов исследования были взяты хлороформные экстракты природных битумов с площадей Байда-1, Байда-2, Потпой-Тейби, Переход Кари и Мирзаани. Экстракцию хлороформом проводили в аппарате Сокслета в продолжение 50-52 часов. Экстракты фильтровали, отгоняли растворитель, а его следы удаляли выдерживанием образцов на водяной бане и вакуум-термостате, доводя их до постоянного веса.

Режим гидропиролиза хлороформных экстрактов исследуемых битумов соответствовал условиям гидропиролиза смол и асфальтенов грузинских нефтей. По окончании гидропиролиза, гидропиролизаты извлекали изооктаном и анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-102», на трехметровой колонке с хромосорбом W, на который была нанесена жидкая фаза OV-101 (7%). Идентификацию хроматографических пиков проводили путем добавления эталонных углеводородов. ГЖХ - анализ гидропиролизатов показал, что соответствующие хроматограммы одинаковы и состоят почти из одних и тех же пиков, отличающихся по высоте. Такой результат хорошо иллюстрируется на рисунке 2, на котором представлены хроматограммы гидропиролизатов хлороформных экстрактов природных битумов Байда-1, Байда-2, Полпой-Тейби и Переход Кари.

В гидропиролизатах были идентифицированы нафталин, метилнафталин, дифенил, флуорен, фенантрен, метилфенантрен, пирен и хризен. Среди этих структур наблюдается преобладание нафталинов и фенантронов. В гидропиролизатах Байда-1, Байда-2 и Переход Кари преобладают нафталины, в гидропиролизате Полпой-Тейби – фенантроны.

Таким образом, подытоживая результаты исследования гидропиролизатов смолисто-асфальтеновых веществ нефти и органической части (хлороформных экстрактов) природных битумов, приходим к выводу, что основными ароматическими фрагментами высокомолекулярных соединений смол и асфальтенов нефти и природных битумов являются одни и те же ароматические структуры. Этими структурами, как уже отмечалось выше, в основном являются нафталины, флуорены, фенантроны, пирены, хризены и др.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Сергенко С.Р., Таимова .А., Талалаев Е.М. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979, 269с.
2. Speight J.G., Pancirov R.J. Structural types in petroleum asphaltenes as deduced from pyrolysis / gas chromatography / mass spectrometry. Liquid fuel Technol., 1984, vol.12, # 3, p. 287-305.
3. Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М. Гидропиролитический автоклавный способ фрагментации углеводородов. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 105, №2, с.305-308.
4. Меликадзе Л.Д., Ушараули Э.А., Кортава Л.М. О стабильности кольчатых систем дифенила, нафталина и их бензологов в условиях автоклавного гидропиролиза. Сообщ. АН ГССР, 1984, т.113, №4, с. 69-72.
5. Кортава Л.М., Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д. Гидропиролитическая фрагментация некоторых алкилароматических углеводородов. Сообщения АН ГССР, 1984, т. 166, №3, с.525-528.
6. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. М.: Недра, 1973, 141с.
7. Бродский Е.С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука, 1985, 76с.

ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების და ბუნებრივი ბიტუმების არომატული ფრაგმენტები

ე. უშარაული, ლ. კორტავა, ი. მჭედლიშვილი, ქ. გოდერძიშვილი

რეზიუმე

აირთხევადი ქრომატოგრაფიის და მასსპექტრომეტრიის მეთოდებით ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების და ბუნებრივი ბიტუმების ორგანული ექსტრაქტების ჰიდროპიროლიზატების კვლევის შედეგად ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული ნიმუშების მოლეკულები ერთი და იგივე სახის არომატულ ფრაგმენტებს შეიცავს. ეს ფრაგმენტები ძირითადად წარმოდგენილია ნაფტალინის, ფლუორენის, ფენანტრენის, პირენის, ქრიზენის და სხვა სტრუქტურებით.

AROMATIC FRAGMENTS OF TAR-ASPHALTENE COMPOUNDS OF PETROLEUM AND NATURAL BITUMEN

E.Usharauli, L.Kortava, I.Mchedlishvili, K.Goderdzishvili

SUMMARY

As a result of investigation of hydropyrolsates of organic extracts obtained from tar- asphaltene compounds of petroleum and natural bitumen by methods of gas-liquid chromatography and mass-spectrometry it is shown that molecules of indicated above samples contain aromatic fragments of the same type. These fragments are presented mainly by structures of naphthalene, fluorene, phenanthrene, pyrene, chrysene and others.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ АСФАЛЬТОСМОЛИПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ [АСПО], В СКВАЖИНАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «СУПСА» И СПОСОБЫ ЕГО УСТРАНЕНИЯ

И.К. Гогоадзе¹, Т.Д. Хитаршвили¹, Н.Д. Мамулаишвили²

¹ *Грузинский технический университет*

² *Университет им. Шота Руставели*

В работе рассмотрены причины, усложняющие добычу нефти из скважин парафинистой нефти, месторождения Супса. Приведены компонентный состав Супсинской нефти, в частности количественное содержание парафина и смолисто асфальтовых веществ, которые в контакте с водой пласта образуют высоковязкие трудно растворимые эмульсии. Показаны факторы влияющие на образование отложений АСПО, предложен способ его предотвращения а также устранения. В зависимости от месторождения скважин компонентный состав АСПО исследуемой нефти изменяется в широких пределах. В таблице 1 приведены физические параметры и компонентный состав Супсийской нефти из скважин № 42 и №15

Таблица 1. Компонентный состав скважины № 42 и №15 месторождения Супса.[1]

Наименование скважин	Плотность, при 20 ⁰ С	Вязкость мм ² /с		Содержание, %				Температура вспышки, ⁰ С
		20 ⁰ С	50 ⁰ С	Парафинов	смол	Асфальтенов	серы	
№15	0.8788	11.87	4.71	0.6	12,1	4.3	0.32	+5.8
№42	0.9217	–	5.51	1.69	17.5	8.0	0.34	+8.9

Как видно из таблицы, нефть из скважины № 42 имеет высокую плотность и вязкость и по составу относится к тяжелой нефти. В некоторых горизонтах, скважин на глубине 500-800 метров обнаружено содержание АСПО в пределах 22-28%.

Как показывает практика, основными объектами, в которых наблюдается образование отложений парафина и асфальто – смолистых соединений, являются НКТ, скважинные насосы, выкидные линии от скважин и резервуары промысловых сборных пунктов. Наиболее интенсивно парафин откладывается на внутренней поверхности подъемных труб и приводит к снижению производительности скважин [2].

Интенсивность образования АСПО зависит от преобладания одного или нескольких факторов, которые могут изменяться по времени и глубине. Анализ состава АСПО, отобранных на различных глубинах скважин, показал, что на глубине более 1000 м. содержится больше АСВ, чем парафинов. Механические примеси на таких глубинах практически не участвуют в формировании отложений (их содержание не превышает 4-5 % П асс.). С уменьшением глубины наблюдаются снижение содержания асфальто-смолистых веществ в АСПО, а также увеличение количества механических примесей и твердых парафинов. Чем ближе к устью скважины, тем в составе АСПО больше церезинов [высокомолекулярных парафинов], и соответственно, тем выше структурная прочность отложений.

Снижение температуры вызывает изменение агрегатного состояния компонентов, приводящее к образованию центров кристаллизации и росту кристаллов парафина. Интенсивность образования АСПО во многом зависит от **скорости течения жидкости**. При ламинарном течения, то есть при низких скоростях потока, формирование АСПО

происходит достаточно медленно. С ростом скорости (при турбулизации потока) интенсивность отложений вначале возрастает. Дальнейший рост скорости движения газожидкостной смеси ведет к уменьшению интенсивности отложения АСПО: большая скорость движения смеси позволяет удерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии и выносить их из скважины. При больших скоростях движения поток смеси охлаждается медленнее, чем при малых, что также замедляет процесс образования АСПО [3].

Шероховатости стенок труб являются очагами вихреобразования, разрыва слоя, замедлителями скорости движения. Это служит причиной образования центров кристаллизации отложений, прилипания кристаллов парафина к поверхности труб, блокирования их движения между выступами и впадинами поверхности.

Лабораторные исследования показали [2], что на интенсивность образования парафиноотложений оказывает влияние процесс выделения и поведения газовых пузырьков в потоке смеси. Чем менее газонасыщен этот слой, тем большую плотность он имеет. Поэтому более плотные отложения образуются в нижней части подъемных труб. Методы борьбы с АСПО Борьба с АСПО предусматривает проведение работ по предупреждению образования отложений и их удалению (рис. 1).

Существует несколько активно применяемых в нефтедобывающей промышленности методов борьбы с АСПО. Но многообразие условий разработки месторождений и различие характеристик добываемой продукции часто требует индивидуального подхода и даже разработки новых технологий.

Химические методы базируются на дозировании в добываемую продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих, образование отложений. В основе действия ингибиторов АСПО отложений лежат адсорбционные процессы, происходящие на границераздела между жидкой фазой и поверхностью металла трубы [2].

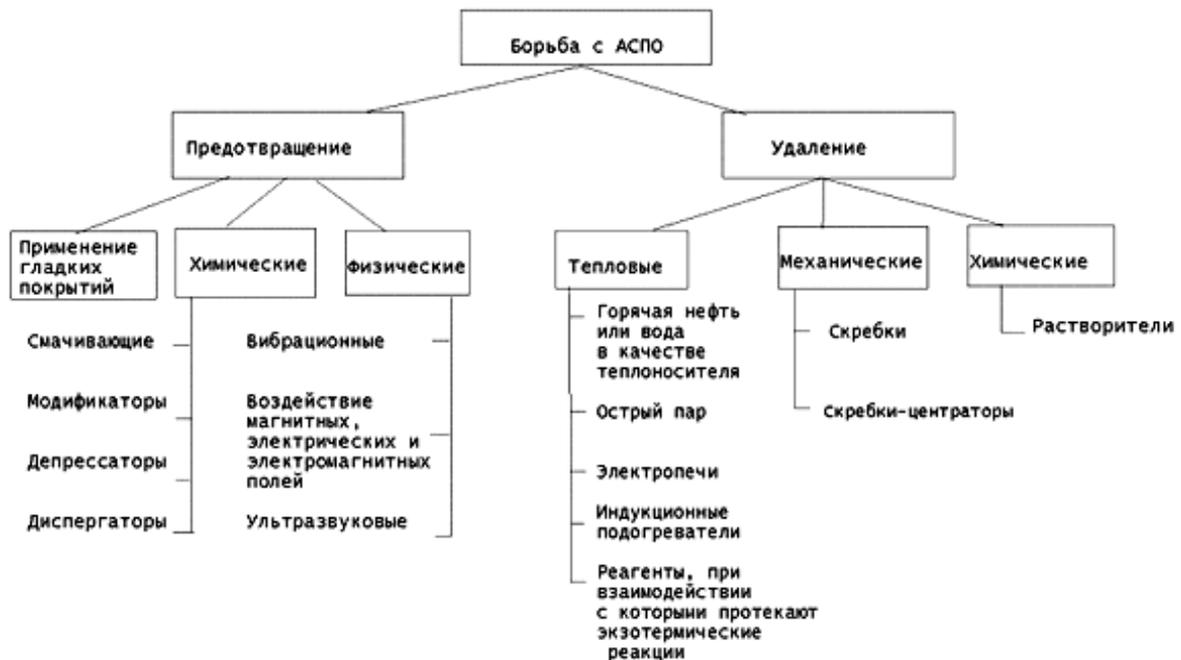


Рис. 1 – Классификация методов борьбы с АСПО [2],

Химические реагенты подразделяются на смазывающие, модификаторы, депрессаторы и диспергаторы [3]:

Смачивающие реагенты образуют на поверхности металла гидрофильную пленку,

препятствующую адгезии кристаллов парафина к трубам, что создает условия для выноса их потоком жидкости. К ним относятся полиакриламид (ПАА), ИП-1;2;3, кислые органические фосфаты, силикаты щелочных металлов, водные растворы синтетических полимерных ПАВ.

Это способствует поддержанию кристаллов во взвешенном состоянии в процессе их движения. Механизм действия депрессаторов заключается в адсорбции молекул на кристаллах парафина, что затрудняет их способность к агрегации и накоплению. К известным депрессаторам относятся «Парафлоу АзНИИ», алкилфенол ИПХ-9 и др. [1].

Диспергаторы – химические реагенты, обеспечивающие образование тонкодисперсной системы, которая уносится потоком нефти, что препятствует отложению кристаллов парафина на стенках труб. К ним относятся соли металлов, соли высших синтетических жирных кислот, силикатно-сульфанольные растворы, сульфатированный щелочной лигнин [3].

Использование химических реагентов для предотвращения образования АСПО во многих случаях совмещается с: процессом разрушения устойчивых нефтяных эмульсий; защитой нефтепромыслового оборудования от коррозии. Разработан достаточно широкий ассортимент химических реагентов для борьбы с АСПО.

Методы, относимые к физическим, основаны на воздействии механических и ультразвуковых колебаний (вибрационные методы), а также электрических, магнитных и электромагнитных полей на добываемую и транспортируемую продукцию. Вибрационные методы позволяют создавать ультразвуковые колебания в области парафинообразования, которые, воздействуя на кристаллы парафина, вызывают их микроперемещение, что препятствует осаждению парафина на стенках труб.

Тепловые методы. Для создания необходимой температуры выше 50 °С плавления парафина требуется специальный источник тепла, который может быть помещен непосредственно в зону отложений, или необходимо вырабатывать теплосодержащий агент на устье скважины. В настоящее время используют технологии с применением: горячей нефти или воды в качестве острого пара; электропечи наземного и скважинного исполнения; электродепарафинизаторов (индукционных подогревателей), осуществляющих подогрев нефти в скважине. **Нами предложено** нагревать нефть прямо в скважине с применением электронагревательного кабеля. Для этого кабель опускается прямо в скважину с устья и подается электрический ток, регулирующий температуру в пределах 50-65 °С [4]. Кроме того, намечается применение реагентов, при воздействии которых протекают экзотермические реакции, например, Mg и его соли.

Технология применения теплоносителя предусматривает нагрев жидкости в специальных нагревателях, электроцифрового нагревателя, и подачу ее в скважину способом прямой или обратной промывки. Обратная промывка более предпочтительна, так как при этом исключено образование парафиновых пробок, часто возникающих при прямой промывке.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Толордава “Изучение нефтей месторождения Супса и риформинг прямогонных бензиновых фракций.” Автореферат, Тбилиси 2005 г.
2. Технические средства борьбы с АСПО
к.т.н. Шайдаков В.В. (Инжиниринговая компания «Инкомп-нефть»)
к.т.н. Каштанова Л.Е. (Инжиниринговая компания «Инкомп-нефть»),
Емельянов А.В. (Уфимский государственный нефтяной технический университет)

3. B.Towler, Университет Вайоминга, Ларами. S. Morhatab, редактор –консультант W.O. “Предотвращение отложений и методы удаления парафина в подводных трубопроводах” ж. Нефтегазовые технологии №3, 2010 г., с.50-54.
4. ოდიშარია ბ. სანაძე დ. ჩხოზაძე ვ. ჭაბურღილებში პარაფინთან დაკავშირებული პრობლემის აღმოფხვრის ღონისძიებები “საქართველოს ნავთობი და გაზი” № 27, გვ.45-47.

**სუფსის საბადოს ჭაბურღილებაზე ასფალტოვან-რეზინოვანი პარაფინოვანი
დანალექების წარმოშობაზე მოქმედი ფაქტორები და მათი
აღმოფხვრის მეთოდები**

ი.გოგუაძე¹, თ.ხითარიშვილი¹, ნ.მამულაიშვილი²

¹ საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

² შოთა რუსთაველის უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია სუფსის დეპრესირებული ჭაბურღილიდან ნავთობის მოპოვების სირთულეები, რაც დაკავშირებულია მაღალი სიბლანტის მქონე ასფალტოვან-რეზინოვანი-პარაფინოვანი ნადების წარმოქმნასთან. ნაჩვენებია ნადების წარმოქმნის ხელშემშლელი ფაქტორები და მათი მოცილების ტექნოლოგიური პირობები.

**FACTORS AFFECTING FORMATION OF ASPHALT-RESIN PARAFFIN
DEPOSITS OF SUPSA WELL AND WAYS OF THEIR ELIMINATION**

I. Gogvadze¹, T. Hitarishvili¹, N. Mamulaishvili².

¹ Georgian Technical University ² , Shota Rustaveli University

SUMMARY

Difficulties of oil producing from Supsa depressed wells are discussed. These difficulties are connected with formation of asphalt-resin paraffin plaque having high viscosity. Factors which affect the production of plaque and technological conditions of its removal are shown.

მიკროელემენტური სპექტრის დახასიათება საქართველოს ნავთობებსა და ბიტუმიზში

თინათინ გაბუნია, ქეთევან გოდერძიშვილი, ნათელა ხეცურიანი, ზაზა მოლოდინაშვილი

პეტრე მლიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო

ნავთობები, მათი მძიმე ნარჩენები და ბიტუმები განიხილება, როგორც XXI საუკუნის პერსპექტიული ნედლეული საწვავი ნავთობპროდუქტების მისაღებად. წარმოების მაღალი ტექნოეკონომიური მაჩვენებლების მისაღწევად და ასევე, გარემოს დაცვის პრობლემების ეფექტურად გადასაჭრელად, საჭიროა გადასამუშავებელ ნედლეულში მძიმე მტალების შემცველობის გათვალისწინება. ნავთობის მიკროელემენტური შედგენილობა ამ ნედლეულის ძალზე მნიშვნელოვანი მაჩვენებელია. ის მოიცავს გელოგიურ და გეოქიმიურ ინფორმაციას – მიუთითებს ნავთობის ასაკზე, მისი მიგრაციის გზებსა და მიმართულებებზე. მიკროელემენტების არსებობა ართულებს ნავთობის გადამუშავების ტექნოლოგიურ პროცესებს, წყობიდან გამოყავს კატალიზატორები, იწვევს ხელსაწყოთა კოროზიას და ამცირებს მიღებული ნავთობპროდუქტების ხარისხს.

ამასთან აღსანიშნავია, რომ მძიმე ნავთობებსა და ბიტუმებში კონცენტრირებულია ვანადიუმის, ნიკელის და სხვა ძვირფასი ლითონების მნიშვნელოვანი მარაგი, რაც შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას სამრეწველო პირობებში დეფიციტური მეტალების მისაღებად [1-3].

საკითხის მნიშვნელობის გათვალისწინებით ჩვენს მიერ შესწავლილი და დახასიათებულია საქართველოს სამრეწველო ნავთობები და ბიტუმები.

სრულად არის შესწავლილი საქართველოს საბადოების – მირზაანი, ტარიბანი, ნორიო, სამგორი, ნინოწმინდა, თელეთი, საცხენისი, სუფსა, ჭალადიდი – ნავთობებში მიკროელემენტების რაოდენობრივი შემცველობა. ჩატარებული კვლევების შედეგად საქართველოს ნავთობებში იდენტიფიცირებულია შემდეგი მიკროელემენტები: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Zn, Ba, Sr, Be, B, Sn, Ga, Ag, Zr (ცხრილი 1).

სამგორის საბადოს 20 სხვადასხვა სიღრმის ჭაბურღილიდან აღებული ნიმუშების შესწავლის საფუძველზე დადგენილია მიკროელემენტების რაოდენობრივი ცვლილების კანონზომიერება. სიღრმის ზრდის შესაბამისად აღინიშნება ნაცრიანობისა და მიკროელემენტების შემცველობის ზრდა.

მიკროელემენტების კვლევისას მნიშვნელოვანია მათი გენეზისის საკითხი – ნავთობში მათი მოხვედრის წყაროს დადგენა [4]. ამ მიზნით შესწავლილია ნავთობის სხვადასხვა საბადოს თანამდევი ქანური წყლების ნიმუშები. ჩატარდა ამ წყლების მშრალი ნაშთის ანალიზი ექვსი საბადოდან: სამგორი, მირზაანი, ტარიბანი, სუფსა, საცხენისი, ნორიო. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

სპექტრალური ანალიზის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ქანურ წყლებში არ არის აღმოჩენილი Zn, Co, Ag, Be, Zr, Sn. ხოლო ნავთობის სპეციფიკური ელემენტები: V, Ni, Cr, Mo, Mn, Pb, Ti არის ძალიან უმნიშვნელო რაოდენობით. ჩატარებული კვლევებით ნაჩვენებია, რომ მიკროელემენტების შემცველობა ქანურ წყლებში მნიშვნელოვნად დაბალია, ვიდრე ნავთობებში. ამდენად ნაკლებსავრაუდოა, ნავთობში სპეციფიკური მიკროელემენტების წყარო იყოს ქანური წყლები. შეიძლება დავსკვნათ, რომ მიკროელემენტები ნავთობთან გენეტიკურად დაკავშირებული კომპონენტებია.

ცხრილი 1. მიკროელემენტები რაოდენობრივი შემცველობა საქართველოს ნავთობების საბადოების მიხედვით

მიკროელემენტები	საბადოს დასახელება									
	სამგორი	ნინოწმინდა	თელეთი	რუსთავი	მირზაანი	ტარიბანი	სუფსა	ნორიო	საცხენისი	ჭალაღი
ვანადიუმი	0,47	0,14	0,16	0,05	0,3	0,9	0,51	0,27	0,13	0,27
ნიკელი	1,32	0,55	0,40	0,56	1,3	4,0	1,5	3,8	0,7	0,8
ქრომი	0,06	0,08	0,05	0,06	0,07	0,05	0,04	0,04	0,05	0,02
კობალტი	0,16	0,04	0,08	0,02	0,1	0,1	0,08	0,03	0,03	0,23
მანგანუმი	0,12	0,25	0,12	0,14	0,15	0,16	0,10	0,17	0,16	0,12
მოლიბდენი	0,005	0,002	0,002	0,01	0,003	0,002	0,003	0,004	0,002	-
სპილენძი	0,14	0,08	0,15	0,30	1,0	0,24	0,10	0,22	0,25	0,18
ტიტანი	0,22	0,21	0,25	0,08	0,06	0,21	0,14	0,22	0,12	0,28
ტყვია	0,1	0,1	0,5	0,4	0,03	0,13	0,14	0,02	0,11	0,2
კალა	0,05	0,03	0,06	0,05	0,001	0,05	0,03	0,01	0,04	0,11
თუთია	0,1	0,5	0,2	0,08	0,1	0,3	0,11	0,4	0,3	0,4
სტრონციუმი	0,07	0,05	0,08	0,12	-	0,16	0,05	0,85	0,10	0,27
ბარიუმი	0,2	0,6	0,27	0,4	0,04	0,54	0,15	0,8	0,21	0,21

* მიკროელემენტების რაოდენობრივი შემცველობა გამოსახულია %-ში და გაანგარიშებულია ნავთობებიდან ფოტოქიმიური მეთოდით მიღებულ ნაცრებში.

ცხრილი 2. მიკროელემენტის შემცველობა საქართველოს ნავთობსაბადოების ქანურ წყლებში

საბადო	ჭაბურღილის №	მიკროელემენტების შემცველობა ქანური წყლების მშრალ ნაშთში, %										
		Mn	Ni	V	Cr	Mo	Cu	Sr	Ba	Mg	Fe	B
სამგორი	10	0,014	-	-	-	-	0,002	0,22	0,003	0,10	0,004	0,1
	43	0,028	-	0,001	0,01	0,007	0,006	0,17	0,008	0,60	0,030	0,1
მირზაანი	273	0,007	0,001	0,002	0,002	0,01	0,0016	0,10	0,006	0,23	0,040	-
ტარიბანი	18	-	-	0,002	-	-	0,0003	0,01	0,006	0,02	0,003	-
სუფსა	68	0,002	-	0,001	-	-	0,0002	0,20	0,08	0,70	0,003	-
ნორიო	57	0,001	-	-	0,002	-	0,0001	0,07	0,04	1,00	0,002	-
საცხენისი	4	0,004	-	-	-	0,002	0,0001	0,04	0,05	0,70	0,025	-

ცხრილი 3. საქართველოს ბიტუმების ორგანული ნაწილის ნაცრების სპექტრალური ანალიზის შედეგები

მოედანი	მიკროელემენტების შემცველობა ნაცარში, %											
	V	Ni	Cr	Co	Mn	Mo	Cu	Ti	Pb	Sr	Ba	Zr
ბაიდა-1	0,06	0,09	0,04	0,002	0,5	0,0003	0,06	0,07	0,002	0,5	0,27	0,001
ბაიდა-2	0,06	0,19	0,02	0,004	0,34	0,003	0,25	0,22	0,001	0,7	0,009	0,001
პოლპოტიები	0,03	0,15	0,01	0,004	0,18	0,0003	0,15	0,22	0,002	0,65	0,19	0,003
კარის გადასასვლელი	0,04	0,05	0,03	-	0,4	0,003	0,06	0,19	0,001	0,4	0,15	0,002
ჭიბრევი	1,0	0,86	0,02	0,01	0,3	0,002	0,15	0,1	0,16	0,7	0,11	-
მირზაანი	0,05	0,04	0,01	-	0,4	0,0003	0,04	0,19	0,005	0,06	0,07	0,002
კილა-კუპრა	0,01	0,07	0,01	0,08	0,07	0,001	0,03	0,09	0,003	<1	<1	0,007

შესწავლილია მიკროლემენტების გადანაწილება ნავთობის სხვადასხვა ფრაქციებში – მძიმე ნარჩენებში ($>350^{\circ}\text{C}$), ქრომატოგრაფიული დაყოფით მიღებულ ფრაქციებში, თერმოდირექტიურ ფრაქციებში, კოაგულაციური გაუფისების პროექტებში [5, 6]. დადგენილია, რომ მიკროლემენტები ძირითადად კონცენტრირდება მძიმე ფრაქციებში – ფისებსა და ასფალტენებში.

პირველად არის შესწავლილი საქართველოს სხვადასხვა ბიტუმების მიკროლემენტური შედგენილობა. გამოკვლეულია ნიმუშები როგორც აღმოსვლეთ, ისე დასავლეთ საქართველოდან: ბაიდა-1, ბაიდა-2, პოლპოიტები, კარის გადასასვლელი, ჭიბრევი, კილა-კუპრა და მირზაანი. ბუნებრივი ბიტუმებიდან ორგანული ნაწილის გამოყოფა ხდებოდა ქლოროფორმით სოქსლეტის აპარატში. ორგანული მასის პირდაპირი წვით მიღებულ ნაცრებში მიკროლემენტების განსაზღვრა ჩატარდა ემისიური სპექტრალური ანალიზით [7-9]. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3.

დადგინდა, რომ ბიტუმებში გვხვდება ნავთობისათვის დამახასიათებელი ყველა ელემენტი მნიშვნელოვნად მაღალი კონცენტრაციით, განსაკუთრებით ყურადღებას იმსახურებს ჭიბრევის (რაჭა) ასფალტიტში ვანადიუმის (1%), ნიკელის (0,86%) მაღალი შემცველობა, რაც აღნიშნული საბადოს პრაქტიკული დამუშავების პერსპექტიულობაზე მიუთითებს და იძლევა ბიტუმიდან დეფიციტური მეტალების გამოყოფის შესაძლებლობას.

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Колордяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Методы и объекты химического анализа, 2006, т.1, №2, с.90-104.
2. Quddus M., Iqbal Z., Sarwar S. Quatily Assessment of Furnace Oil with Special Reference to Trace Metals. Petrol. Science Technology, 2004, v. 22, N5/6, p. 523-536.
3. Ковальчук Л.А., Сатонкина О.А., Тарханова А.Э. Тяжёлые металлы в окружающей среде Среднего Урала и их влияние на организм. // Экология, 2002, №5, с. 358-361.
4. Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Ленинград, Недра, 1980, 232 с.
5. Меликадзе Л.Д., Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Хецуриани Н.Т. Коагуляцион-ная деасфальтизация высококипящих остатков нефти. Сообщ. АН ГССР, 1984, 116, №1, с 105-107.
6. გოდერძიშვილი ქ., გაბუნია თ., ხეცურიანი ნ., თოფურიძე ლ., შატაკიშვილი თ.. მიკროლემენტების განაწილების შესწავლა ნავთობის ფრაქციებში. საქ. მეცნ. ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ.34, №4, გვ.441-445.
7. Годадзишвили К.Г., Ткемаладзе М.Т., Лобжанидзе Р.В., Габуния Т.И. - Распределение микроэлементов в некоторых природных битумах Грузии. Сообщения Академии наук ГССР, 1990, т.137, № 3, с.535-536.
8. A.F., Jpinmozoti R. O., Adeeyinwo C.E. Baseline geochemical characteristics of groundwater of the bituminous sands field of Nigeria. International Journal of Environmental Studies, 2004, v.61, N1, p. 49-58.
9. ASTM D 7151-05. StandartTest Method for Determination of Elements in Insulating Oils by ICP-AES.

CHARACTERIZATION OF MICROELEMENTS CONTAINED IN GEORGIAN OILS AND BITUMENS

T. Gabunia, K. Goderdzishvili, N. Khetsuriani, Z. Molodinashvili
P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Investigation of qualitative and quantitative microelemental composition of several oil and bitumen deposits of Georgia had been carried out.

Microelements of 10 basic oil deposits of Georgia, namely Mirzaani, Taribani, Norio, Samgori, Teleti, Ninotsminda, Supsa, Satskhenisi, Chaladidi, had been studied. The following microelements had been identified in Georgian oils: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, B, Be, Ga, Ag, Zr.

Microelemental content of several bituminous layers of Georgia, namely Baida, Polpoiteibi, Karis Gadasasvleli, Chibrevi, Mirzaani, Kila-Kupra, had been investigated for the first time.

The asphalt from the Tchibrevi deposit is of practical interest because a high content of Vanadium (1%) and Nickel (0,86%) is registered in it. It is recommended to enlarge the sphere of bitumen utilization by way of extraction of less-common metals out of them.

ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ И БИТУМАХ ГРУЗИИ

Т.И. Габуня, К.Г. Годердзишвили, Н.Т. Хецуриани, З. Молодинашвили
Институт физической и органической химии АН Грузии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования по изучению качественного и количественного микроэлементного состава нефтей и битумов различных месторождений Грузии.

Изучены микроэлементы 10 основных нефтяных месторождений Грузии - Мирзаани, Тарибани, Норио, Самгори, Телети, Ниноцминда, Супса, Сацхениси, Чаладиди. В нефтях Грузии идентифицированы следующие микроэлементы: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, B, Be, Ga, Ag, Zr.

Впервые изучено содержание микроэлементов в различных битуминозных породах Грузии - Байда, Полпоитейби, Переход Кари, Чибреви, Мирзаани, Кила-Купра.

Практический интерес представляет битум месторождения Чибреви, в котором отмечено высокое содержание ванадия (1%) и никеля (0,86%). Рекомендовано расширить сферу использования битумов путем извлечения из них редких металлов.

მიკროელემენტური სპექტრის დასასიათება საქართველოს ნავთობებსა და ბიტუმებში

თინათინ გაბუნია, ქეთევან გოდერძიშვილი, ნათელა ხეცურიანი, ზაზა მოლოდინაშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ჩატარებულია კვლევები საქართველოს ნავთობებსა და ბიტუმებში მიკროელემენტების შემცველობის შესასწავლად. გამოკვლეულია საქართველოს ნავთობის 10 ძირითადი საბადო - მირზაანი, ტარიბანი, ნორიო, საცხენისი, სამგორი, თელეთი, ნინოწმინდა, სუფსა, ჭალადიდი. საქართველოს ნავთობებში იდენტიფიცირებულია შემდეგი ელემენტები: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, B, Be, Ga, Ag, Zr.

პირველად არის შესწავლილი საქართველოს ბიტუმების მიკროელემენტური შედგენილობა. გამოკვლეულია შემდეგი ბიტუმები - ბაიდა, პოლპოიტები, კარის გადასასვლელი, ჭიბრევი, მირზაანი, კილა-კუპრა.

ყურადღებას იმსახურებს ჭიბრევის (რაჭა) ასფალტში ვანადიუმის (1%) და ნიკელის (0,86%) მაღალი შემცველობა, რაც იძლევა ბიტუმებიდან დეფიციტური მეტალების გამოყოფის პერსპექტივას.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ

Цицишвили В.Г., Цицишвили Г.В., Хецуриани Н.Т.

*Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили
г. Тбилиси, Грузия*

Первые сведения о нефтегазопроявлениях Грузии упоминаются в трудах путешественников XII века, повествующих о вызове нефти в бурдюках на верблюдах и морем в Египет, Южную Русь и другие страны. В древности ее применяли только для освещения или лечения, но уже во второй половине XVIII века продукты его переработки нефти в виде керосина и бензина служили в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания.

Работы по исследованию грузинских нефтей весьма актуальны, поскольку по перспективам нефтедобычи их суммарные потенциальные запасы составляют, по новым данным, 582 млн.т., из них 200 млн.т. приходится на акваторию Черного моря, остальное распределяется на восточной и западной территории страны [1].

Систематические исследования нефтей Грузии начались в 30-ых годах прошлого века. В 1947 г. в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили была основана лаборатория химии нефти, которую возглавил академик Л.Д.Меликадзе, и эти исследования приняли систематический характер и продолжают поныне.

Установлено, что на территории Грузии имеются отличающиеся друг от друга по химической природе нефти почти всех известных типов. Исследования в области химии и технологии нефтепереработки в лаборатории развивались в следующих направлениях:

- Изучение природы, компонентного состава и товарных свойств грузинских нефтей и нефтепродуктов;
- Изучение вещественного состава и свойств высококипящей части нефтей;
- Изучения флуоресцентных и фотохимических свойств высококипящих соединений малодобитных нефтей Грузии и, на основании полученных результатов, разработка путей их применения с целью получения продуктов мало- и микротоннажного потребления
- Разработка новых эффективных методов исследования и создание оригинальных приборов для этих исследований.

Исследование нефтей новых месторождений Грузии проводилось по унифицированной программе. Изучены состав и товарные свойства почти всех известных нефтей, что легло в основу паспортизации и перспектив их освоения грузинских нефтей. Физико-химические характеристики некоторых из них приведены в таблице 1.

Для выяснения вопросов происхождения и миграции нефтей, формирования их залежей, взаимодействия с вмещающими породами и причин многообразия их вещественного состава, большое значение приобретает изучение микроэлементов нефти. В связи с этим в лаборатории химии нефти был разработан новый эффективный фотохимический метод выделения микроэлементов нефти и нефтепродуктов. Установлено, что при облучении нефти и нефтяных фракций на воздухе ультрафиолетовыми лучами происходят фотохимическое окисление и конденсация металлосодержащих органических соединений, в результате чего они выделяются в виде продуктов фотолиза из облученного продукта. Преимуществами разработанного метода являются увеличение выхода микроэлементов, возможность обнаружения их в легких фракциях, а также возможность определения не обнаруживаемых при прямом сжигании элементов.

Таблица 1. Физико-химические характеристики парафинистых нефтей Грузии

Месторождение	Глубина перфорации, м	Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	Кинематическая вязкость при 20 ⁰ С, сСт	Температура, ⁰ С		Содержание, %				Кислотное число мг КОН на 100мл топлива	Выход фракции	
				Вспышки в закрытом тигле,	Застывания	Серы	Смолы силикагелевых	Асфальтенов	Парафина (Т _{пл.} , ⁰ С)		До 200 ⁰ С	До 350 ⁰ С
Самгори	2750-2760	838,2	3,8	-12	+3	0,18	7,0	0,95	6,8 (50)	0,03	33,4	66,8
Ниноцминда	2706-2750	830,5	4,0	3	6,5	0,20	0,7	1,86	6,9(48,5)	0,056	32,0	68,2
Южный купол самгори	1650-1670	835,0	3,5	-10	2,8	0,17	5,9	1,25	6,0(48,0)	0,028	30,0	65,7
Тарибана	819-825	850,0	5,27	7,0	7,5	0,26	9,5	4,7	8,3(54)	0,3	15,0	46,3
Окуми	1517-1540	799,0	5,8	8,0	17,5	0,3	1,3	1,14	14,0(55)	0,12	25,6	78,3
Чаладиди	1944-1989	878,0	6,8	8,5	22	0,3	42,0	6,2	8,8(52)	0,61	25,0	57,5
Сацхениси	смесь	838,0	6,1	-16	-60	0,2	8,0	0,15	0,5	0,46	51,4	81,5
Норио	смесь	900,0	19,0	15	-50	0,23	8,6	1,22	0,82	1,6	17,7	53,05

С помощью указанного метода было исследовано распределение микроэлементов в третичных и меловых нефтях основных месторождений Грузии и установлена определенная закономерность между возрастом нефти и концентрацией в ней микроэлементов. В таблице 2 приведено распределение микроэлементов в различных нефтях Грузии

Таблица 2. Распределение микроэлементов в нефтях

Наименование скважин	Содержание элементов, %													V/Ni
	V	Ni	Cr	Co	Mn	Mo	Cu	Ti	Pb	Sn	Zn	Sr	Ba	
Южный купол Самгори	0,48	1,54	0,06	0,16	0,15	0,003	0,21	0,28	0,10	0,08	0,1	0,08	0,18	0,31
Ниноцминда	0,16	0,47	0,10	0,04	0,35	0,002	0,12	0,30	0,10	0,03	1,0	0,07	1,0	0,34
Телети	0,27	0,10	0,03	0,01	0,12	0,002	0,15	0,25	0,60	0,02	0,1	0,08	0,30	0,50
Рустави	0,06	0,12	0,02	0,01	0,09	0,013	0,12	0,08	0,01	0,01	0,1	0,01	0,50	0,50
Мирзаани	0,5	1,4	0,13	0,1	0,08	0,001	1,0	0,01	0,01	0,001	0,1	-	0,03	0,35
Тарибани	1,6	5,0	0,03	0,07	0,16	0,002	0,1	0,16	0,10	0,007	0,1	0,18	0,16	0,32
Супса	0,57	1,5	0,03	0,13	0,10	0,006	0,07	0,16	0,30	0,06	0,3	0,05	0,22	0,38
Норио	0,40	1,0	0,02	0,04	0,16	0,007	0,24	0,22	0,02	0,011	0,3	1,4	1,0	0,40
Сацхениси	0,17	0,5	0,03	0,01	0,18	0,001	0,20	0,09	0,15	0,01	0,3	0,14	0,21	0,34
Чаладиди	0,38	1,0	0,03	0,3	0,13	-	0,20	0,16	-	0,03	0,5	0,40	0,36	0,38

Исследование природы грузинских нефтей показало, что по содержанию флуоресцирующих соединений и, вообще, по содержанию высококипящих ароматических углеводородов, наиболее богатой является норийская нефть. Именно на основе флуоресцирующих компонентов этой нефти был разработан технологический процесс получения люминофоров – «Нориол», «Нориол-А», «Нориол-А 400», которые успешно применялись для люминесцентной дефектоскопии ответственных деталей машин и механизмов на судостроительных, машиностроительных, авиационных предприятиях и

атомных электростанциях Советского Союза. Для исследования флуоресцентных и фотохимических свойств нефтей и органических флуоресцирующих веществ создан флуоресцентный гетерохромный фотометр оригинальной конструкции, который успешно используется в производстве люминофоров для контроля технологического процесса и оценки качественных показателей готовой продукции [2].

Для производства углеводородных растворителей, широко применяемых в самых различных отраслях промышленности, сырьем могут служить прямогонные бензиновые фракции малосернистых нефтей. Нефтяные растворители «Нефрасы» широко применяются во многих отраслях промышленности для экстракции и растворения органических соединений. Сырьем для производства указанных продуктов являются прямогонные фракции 40-200⁰С. Изучением нефтяных растворителей, т.е. «Нефрасов», полученных из нефтей месторождений Самгори, Ниноцминда и Рустави, показана возможность получения нефтяных растворителей различного назначения из легких фракций этих нефтей.

В таблице 3 приведены физико-химические характеристики фракций 40-200⁰С исследованных нефтей, а для сравнения – данные дистиллята Мангышлакской нефти, которая широко применялась для такой же цели в бывшем СССР.

Таблица 3. Показатели легких фракций, полученных из Грузинских нефтей

Показатели	Наименование нефтей			
	Мангышлак	Самгори	Ниноцминда	Рустави
Выход легких фракций, фракция 40-200 ⁰ С	-	38	34	70
Плотность, при 20 ⁰ С, кг/м ³	716,0	728,0	725,0	720,0
Фракционный состав, ⁰ С				
Начало кипения	35	35	32	28
10%	70	70	71	65
50%	100	92	95	92
90%	160	170	168	165
Конец кипения	180	200	200	200
Групповой состав, %				
Парафины	64,4	62,9	63,2	64,5
Нафтены	28,3	30,2	26,7	22,3
Ароматические углеводороды	7,3	6,9	11,1	13,2
Давление насыщенных паров, МПа	0,05	0,05	0,052	0,05
Кислотное число, мг/100см ³	0,15	0,13	0,12	0,15
Содержание, % масс.				
Фактические смолы	1,0	0,8	0,8	0,7
Сера	0,015	0,015	0,015	-
Йодное число	0,9	0,8	0,85	0,78

Как видно из приведенных данных, грузинские нефти характеризуются высоким содержанием легких фракций. Вещественный и фракционный состав, низкое содержание серы и др. показатели, дают основание сделать вывод, что целесообразным является применение изученных нефтей для получения нефтяных растворителей [3]. Характеристические показатели полученных фракций определялись стандартными методами. В таблице 3 приведены выходы различных «Нефрасов», которые соответствуют требованиям принятого государственного стандарта.

На основе полученных результатов для производства нефтяных растворителей различного назначения, проведены предварительные технико-экономические и технологические расчеты.

Таблица 4. Выход «Нефрасов» из нефтей Самгори, Ниноцминда и Рустави

«Нефрасы»	Выход, %		
	Самгори	Ниноцминда	Рустави
НЕФРАС П 4 -30/80 петролейный эфир	6,5	8,5	15,0
НЕФРАС С2 – 80/120; БР-1 «Галоша»	18,3	5,3	31,3
НЕФРАС С4-150/200; Уайт-спирит	13,0	15,3	10,2
НЕФРАС С 50/180; для технических целей	32,5	27,0	63,3

Что касается твердых парафиновых углеводородов C_{20} и выше, сосредоточенных в высококипящей части нефти и имеющих широкий спектр применения, исследовалась возможность получения вазелинов из парафинистых нефтей Грузии месторождений Самгори и Ниноцминда. Характеристические показатели высококипящих фракций приведены в таблице 5

Таблица 5. Характеристика высококипящих фракций

Фракция, °С	Плотность при 20°С, кг/м ³	Содержание углеводородов, %			Температура застывания, °С	Содержание серы, %
		Парафиновые	Нафтеновые	Ароматические		
300-350	864,6	50,0	35,5	14,3	8,5	0,10
350-400	892,1	58,9	28,2	12,9	26,0	0,15
400-450	901,4	60,7	23,8	15,1	31,0	0,20
450-500	924,4	58,0	22,0	19,0	35,0	0,30
>350	936,0	-	-	-	39,5	0,35
>500	105,6	-	-	-	45,0	0,50
300-500	895,6	56,9	27,4	15,3	33,0	0,26

Следует отметить, что низкое содержание серы, смол и асфальтенов определяло сравнительную легкость получения целевого продукта из исследуемых нефтей. Объектом исследования служили 50⁰-ные фракции из 300-500⁰С. Выделение парафина проводилось методом вымораживания с применением смешанных растворителей ацетон – толуол в соотношении 95:5. Разбавление фракции в растворителе составляло 1:5. Процесс вымораживания проводился при -10⁰С, при интенсивном перемешивании и фильтрации на фильтре Гуча с помощью водоструйного насоса. Полученная таким образом желтоватая однородная масса представляет собой вазелин, выход – 46-48%, показатели (таблица 6) полностью отвечают требованиям стандарта.

Следует также добавить, что этот метод, по сравнению с существующими, отличается простотой, а процесс укорочен во времени и на несколько стадий [4]. В частности, из технологического процесса изъяты обработка серной кислотой и гумбрином, нейтрализация и промывка. Он экологически безвреден и безотходен. Технико-экономические расчеты показали, что при такой технологии существенно уменьшаются расходы на процесс и себестоимость продукта. Разработанный метод получения вазелина предусматривает также регенерацию использованного растворителя. Путем определения показателей остаточных масел установлено, что они соответствуют требованиям стандарта на «индустриальные масла общего назначения».

Таблица 6. Характеристика полученного вазелина

№	Показатели	Нормы по ГОСТ	Вазелин	Метод испытания
1	Температура каплепадения, °С	37-50	46	6794-74
2.	Кинематическая вязкость при 20°С, сСт	16	17	33-2000
3.	Условная вязкость	2,5	3	6258-85
4.	Кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,1	5985-79
5.	Содержание воды, %	отсутствие	отсутствие	1547-84
6.	Содержание механических примесей	«	«	6367-83
7.	Содержание жировых смол	«	«	п.4.5.
8.	Содержание сернистых соединений	«	«	п.4.6.
9.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	«	«	6307-75
10.	Проба на присутствие орг. примесей	выдерживает	выдерживает	п.4.7.
11.	Растворимость:	п.4.8.		
	в эфире	растворяется	растворяется	
	в хлороформе, бензине	мало раств.	мало раств.	
	в этиловом спирте и в воде	не раствор.	не раствор.	

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что грузинские парафинистые нефти месторождений Самгори, Ниноцминда, Южный купол Самгори, Тарибана, Окуми, Чаладиди могут быть использованы в качестве сырья для получения нефтяных растворителей различного назначения, технического вазелина и других продуктов.

Таблица 7. Характеристика бензиновых дистиллятов

Месторождения нефти	Плотность при 20°С, кг/м ³	Фракционный состав, °С						Сера, %	Выход на нефть, % (вес.)	Октановое число
		Н.к.	10%	50%	90%	К.к.	ов			
Сацхениси	729,0	55	75	105	136	155	98	0,008	25,0	65
Норио	729,5	83	92	103	119	126	98	0,011	3,64	69
Мирзаани	726,3	70	87	104	123	136	98	0,007	7,76	57
Тарибани	733,9	93	100	109	126	146	98	0,023	3,37	55

Таблица 8. Характеристика керосиновых фракции

Месторождение нефти	Плотность при 20°С, кг/м ³	Кинематическая вязкость, сСт	Вспышка закрытом Тигле, °С	Т кристаллизации °С	Содержание серы, %		Высота некопящего пламени	Выход %, на нефть
					Общее	Меркаптановые		
Сацхениси	807,0	1,31	34	-62	0,023	0,0008	25	31,3
Норио	803,5	1,4	37	-70	0,010	0,00012	24	20,0
Мирзаани	785,2	1,3	34	-64	0,015	0,00012	27	16,5
Тарибани	776,8	1,28	35	-60	0,013	0,0032	27	13,8

Что касается обычных углеводородных топлив, то возможность их получения подтверждаются данными, приведенными в таблицах 7-9, дающих характеристики бензиновых, керосиновых и дизельных фракций. Для получения товарных бензинов требуется вторичная переработка, а керосин и дизельное топливо могут быть получены прямой перегонкой с последующей очисткой.

Таблица 9. Характеристика дизельных фракции

Месторождение нефти	Плотность при 20°C, кг/м ³	Кинематическая вязкость, сСт	Дизельный индекс	Вспышка, закрытом тигле, °C	Температура, °C		Содержание серы, %	Выход% на нефть,
					застывание	помутнение		
Сацхениси	858,0	7,2	-	65	-20	-10	0,1	25,2
Норио	890,3	7,0	34,0	61	-18	-11	0,1	29,4
Мирзаани	840,9	5,4	50,0	60	-15	-10	0,04	24,4
Тарибани	823,8	4,4	55,0	62	-10	-7	0,27	29,1

შიჯამჯამება-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Тевзадзе Р.Н. и др. Журнал «Нефть и газ Грузии», 2001, №1(4), с.9.
2. Эдилашвили И.Л., Ушараули Э.А. Исследование нефтей Грузии. Химия и химическая технология АН Грузии, Сборник трудов, Мецниереба, Тбилиси, 2001, с.294-305.
3. Хецуриани Н.Т., Ушараули Э.А., Мчедlishvili И.Дж. Перспективы использования парафинистых нефтей Грузии. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, 2008, 3-4 (35-36), с.244-248.
4. Эдилашвили И.Л., Ушараули Э.А., Хецуриани Н.Т. и др. /Известия АН Грузии, серия хим., 2003, т.29, №1-2, с.105.
5. Хитири Г.Ш., Топуридзе Л.Ф., Хецуриани Н.Т. Основные направления переработки нефтей Грузии, Journal of the Chemical Problems, Баку, 2005, №4, с.46-49.

INVESTIGATION OF GEORGIAN CRUDE OIL DEPOSITS

G.V.Tsitsishvili, V.G.Tsitsishvili, N.T.Khetsuriani

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University/Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

A short survey of scientific researches carried out in the Laboratory of Oil Chemistry of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry in the field of investigation of Georgian oils. It is shown that on the territory of Georgia there are crude oils of almost all known types differing by chemical nature and having low-sulfur and low-tar content. By investigation of microelement content of Georgian oils certain relationship between the age of crude oil and distribution of microelements is established.

Investigations showed the possibility for obtaining of several commercial oil products from Georgian oils such as luminophors, high-quality petroleum solvents, technical vaseline, petrol, kerosene and diesel fuel.

ავტომობილების ეკოლოგიურობის ამაღლება ახალი ტიპის ხახუნის მოდიფიკატორის გამოყენებით

ჯ. იოსებიძე, დ. ალადაშვილი, გ. აბრამიშვილი, ლ. ზურაბიშვილი, ა. ჩხეიძე, თ. აფაქიძე,
მ. ხვედელიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, მ. კოსტავას ქ. 77, 0175, თბილისი, საქართველო

რეზიუმე: ნაშრომში ნაჩვენებია ახალი ტიპის ხახუნის მოდიფიკატორის დადებითი გავლენა საავტომობილო ზეთების ანტიფრიქციულ თვისებებზე, რაც განაპირობებს საავტომობილო აგრეგატებში ენერგოდანაკარგების შემცირებას და ამით ავტომობილის საწვავეკონომიურობის და, შესაბამისად, ეკოლოგიურობის ამაღლებას.

საკვანძო სიტყვები: დანამატი, ავტომობილი, საწვავეკონომიურობა.

საწვავის ხარჯის შემცირება ძირითადად მიიღწევა ზეთებში სპეციალური დანამატების - ხახუნის მოდიფიკატორების შეტანით ან მათი სიბლანტე - ტემპერატურული მახასიათებლების შეცვლით, რაც პირველ რიგში, უზრუნველყოფს ხახუნზე დანაკარგების შემცირებას და ამით ძრავას გაშვებისა და ავტომობილის ადგილიდან დაძვრის გაადვილებას გარემომცველი ჰაერის დაბალი ტემპერატურის პირობებში და ა.შ.

ავტომობილებში ზეთების გამოყენების ეფექტიანობის ამაღლების ერთ-ერთი ყველაზე რაციონალური გზაა მათ შედგენილობაში სპეციალური დანამატების - ხახუნის მოდიფიკატორების შეტანა. ეს აუმაჯობებს ზეთების ანტიფრიქციულ-, აგლეჯა- და ცვეთსაწინალო თვისებებს, მათ შორის, მაღალ სამუშაო ტემპერატურებზეც. ამის გამო, ხახუნის მოდიფიკატორებს მაღალტემპერატურულ ანტიფრიქციულ დანამატებსაც უწოდებენ.

მოდიფიკატორების ძირითადი დანიშნულებაა ხახუნის კვანძში სიმძლავრის დანაკარგების და, საბოლოო ჯამში, საწვავის საექსპლუატაციო ხარჯის შემცირება. დაგროვებული გამოცდილების თანახმად, ყველაზე გავრცელებული ხახუნის მოდიფიკატორებია კოლოიდური დისპერსიები და ზეთში ხსნადი ნაერთები. პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება გრაფიტის (ან ნახშირბადის სხვა ალოტროპიული სახესხვაობების), მოლიბდენის დისულფიდის, პოლიტეტრაფტორეთილენის („პტფე“), ლითონთა ბორატების მაღალდისპერსული ნაწილაკები და სხვა. ზეთში ხსნადი მოდიფიკატორები კი თავის მხრივ, იყოფა ნაცრიან და უნაცრო ქვეჯგუფად. ყველაზე ეფექტურ ნაცრიან მოდიფიკატორებს მიეკუთვნება ორგანული ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ ცვლადი ვალენტობის ლითონებს, უპირატესად, მოლიბდენს.

პირობითი კლასიფიკაციის მიხედვით, კოლოიდური დისპერსიები მიეკუთვნება მეორე თაობის ანტიფრიქციულ დანამატებს, ხოლო ზეთში ხსნადი ნაერთები - მესამე თაობისას. პირველი თაობის დანამატებს მიეკუთვნება ჩვეულებრივი აგლეჯის და ცვეთის საწინალო დანამატები, რომლებიც, აუცილებლობის შემთხვევაში, დამოუკიდებლად ან სხვა ფუნქციონალური დანიშნულების მისართების თანაობისას, შეიძლება გამოყენებული იქნან აგრეთვე ხახუნის შესამცირებლად. ამასთან, ეს უკანასკნელი ფუნქცია მათთვის ძირითადი არაა [1].

ხახუნზე დანაკარგების შემცირების ერთ-ერთი ხერხია ზეთში კოლოიდური გრაფიტის შეტანა. მაგალითად, ძრავის ზეთში SAE 10W/40 გრაფიტის შეტანა (ცხრ.1) საშუალებას იძლევა საწვავის ხარჯი შემცირდეს ავტომობილის ექსპლუატაციისას მუდმივი და ცვლადი რეჟიმის პირობებში (ცხრ. 1) [2].

სატრანსმისიო ზეთში („კოლხეთი“) ამორფული მაღალდისპერსული ნახშირბადის (ამდნ) შემცველობა კი ეფექტურად ამცირებს ექსპლუატაციის სხვადასხვა პირობებში ავტომობილის ენერგეტიკულ დანაკარგებს [3]. ერთდროულად შეიმჩნევა საწვავის ხარჯის

შემცირებაც. მაგალითად, ქალაქის პირობებში საგზაო გამოცდებისას “КАЗ-608” და “ЗИЛ-130” მარკის ავტომობილებში ზეთების 1 და 2 გამოყენებისას საწვავის ხარჯი საშუალოდ 2%-ით მცირდება „ТАП-15В” ზეთთან შედარებით, ხოლო „კოლხეთის“ გამოყენებისას ჩრდილოეთში, ზამთრის პირობებში (იაკუტია), საწვავის ხარჯი „КАМА3-29541121“ ავტომობილისათვის 9 და 11%-ით მცირდება, 15% ღიზელის საწვავის („ДЗ“) შემცველ “ТСП-15К“ და „ТМ5-12В“ სასაქონლო ზეთებთან შედარებით. საწვავის ხარჯის შემცირება ზეთის „კოლხეთი“ გამოყენებისას დადასტურებულია აგრეთვე საექსპლუატაციო გამოცდებით.

ცხრილი 1. SAE 10W/40 ძრავის ზეთზე გრაფიტის დანამატის გავლენის ეფექტიანობა საწვავის ხარჯის შემცირების თვალსაზრისით

გრაფიტის შემცველობა ზეთში, %	საწვავის ეკონომია, %	
	მუდმივი რეჟიმისას	ცვლადი რეჟიმისას
0	0	0
0,5	0,5	2,4
1,0	3,0	5,1

ახალი ტიპის დანამატი სტრუქტურით ამორფული მაღალდისპერსული ნახშირბადის (ამდნ) მსგავსია, თუმცა უკანასკნელი აცეტილენის მეთანის პიროლიზით მიღების ქარხნის ნარჩენია, ხოლო პირველი სინთეზის გზითაა მიღებული საქართველოში [4] და ღობირებულია რკინით. მისადმი ჩვენი ინტერესი განპირობებულია ძირითადად იმით, რომ ამდნ-ის შესაბამისი ქარხანა საქართველოში არ არსებობს, ხოლო სინთეზირებული რკინით ღობირებული ნახშირბადის (სრკდნ) ჩვენთან დამზადება სიძნელეს არ წარმოადგენს.

ახალი ტიპის დანამატის (სრკდნ) ანტიფრიქციული ეფექტიანობა გამოკვლეული იქნა ხახუნის მანქანებზე CMT-1 და MACT-1, პირველი მანქანის ხახუნის კვანძი წარმოადგენს „დისკოსი“ და „ხუნდის“ წყვილს, რომლებიც დამზადებულია ნაწროთბი ფოლადი 45-საგან. მანქანა CMT-1 შედგება (ნახ. 1) გამოსაცდელი დანადგარის და მართვის პულტისაგან. ხახუნის კვანძის დეტალები ნახაზზე 2 და 3 - დისკო და ხუნდი მაგრდება ორ სხვადასხვა ლილვზე. ამასთან, დისკოს ლილვი 14 მუდმივად ბრუნავს, ხოლო მეორე 25 ჩვენს შემთხვევაში, გაჩერებულია, რასაც ემსახურება კინემატიკურ ხაზში ჩართული მუშტა და ქურო 11 და მუდმივი ღენის ძრავი 38 ხრახნიანი მოწყობილობით.

მანქანის მართვა და ხახუნის პარამეტრების კონტროლი წარმოებს მართვის პულტიდან, ნიმუშის სინშირის კონტროლი ხორციელდება სპეციალურად ტარირებული ვოლტმეტრით, რომელსაც გააჩნია ორი დიაპაზონი, ბრუნვის სინშირე რეგულირდება პოტენციომეტრებით.

ნიმუშის დატვირთვის კონტროლი წარმოებს მილამპერმეტრით, რომელსაც აგრეთვე ორი დიაპაზონი გააჩნია.

ხახუნის კოეფიციენტი გამოითვლება ფორმულით:

$$f_{\text{ხახ.}} = \frac{M_{\text{ხახ.}}}{P \cdot r}$$

სადაც $M_{\text{ხახ.}}$ არის ხახუნის მომენტი, ნმ (იზომება გადამწოდით 10)

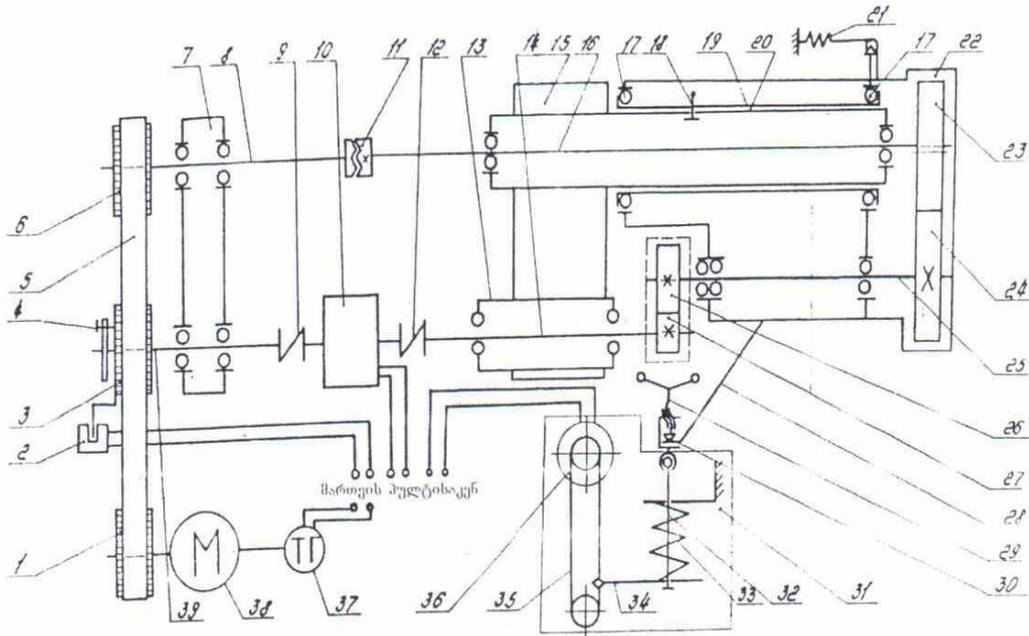
P - დატვირთვა, ნ (იზომება გადამწოდით 36);

r - დისკოს რადიუსი, მ.

მანქანა MACT-ის ხახუნის კვანძი წარმოადგენს ფოლადის (ШХ-15) ოთხი ბურთულისაგან შემდგარ პირამიდას.

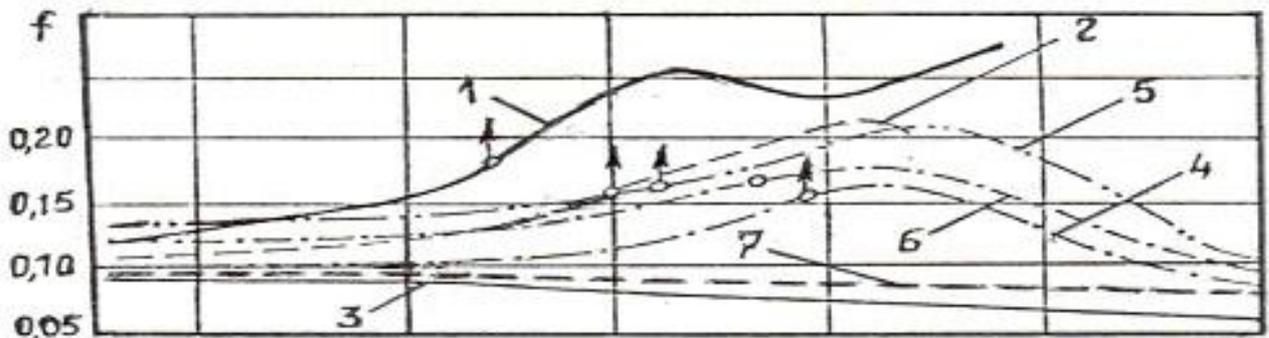
ახალი ტიპის დანამატის (სრკდნ) ანტიფრიქციული ეფექტიანობის აღნიშნულ მანქანებზე შედარებითი გამოცდების შედეგები მოტანილია ცხრილში 2-ში და ნახ. 2-ზე.

ჩატარებული კვლევის შედეგების თანახმად, დანამატი სრკდნ-ი ხასიათდება მაღალი ანტიფრიქციული თვისებებით, რომელთა დონით იგი უმნიშვნელოდ ჩამორჩება ამდნ-ს (ცხრ.2, ნახ.2), მაგრამ მნიშვნელოვანი უპირატესობა გააჩნია სხვა ცნობილი დანამატების (MoS_2 , გრაფიტი, ПМ-100) მიმართ (ნახ.2).



ნახ. 1. ხახუნის მანქანა CMT-1-ს კინემატიკური სქემა:

1 - საცვლელი შივი; 2 - ციკლო რაოდენობის გადამწოდი; 3 - შივი; 4 - დამცავი შტიფტი; 5 - კბილა ღვედი; 6 - საცვლელი შივი; 7 - კორპუსი; 8 - ლილვი; 9 - ქურო; 10 - მომენტის გადამწოდი; 11 - მუშტა ქურო; 12 - ქურო; 13 - საცვლელი შპინდელი; 14 - ვეგის ლილვი; 15 - ქვედა ნიშუშის ვეგი; 16 - ლილვი; 17 - საკისარი; 18 - ფიქსატორი; 19 - ჭიქა; 20 - მილი; 21 - გამაწონასწორებელი ზამბარა; 22 - დგითამწე; 23 - კბილანა; 24 - კბილანა; 25 - დგითამწის ლილვი; 26 - ნიშუში; 27 - ნიშუში; 28 - კრონშტეინი; 29 - ვანტის ღერძი; 30 - ქუსლი; 31 - დატვირთვის მექანიზმი; 32 - წევა; 33 - ზამბარა; 34 - თამასა; 35 - ძაფი; 36 - დატვირთვის გადამწოდი; 37 - სინქარის გადამწოდი; 38 - ელექტროძრავა; 39 - ლილვი.

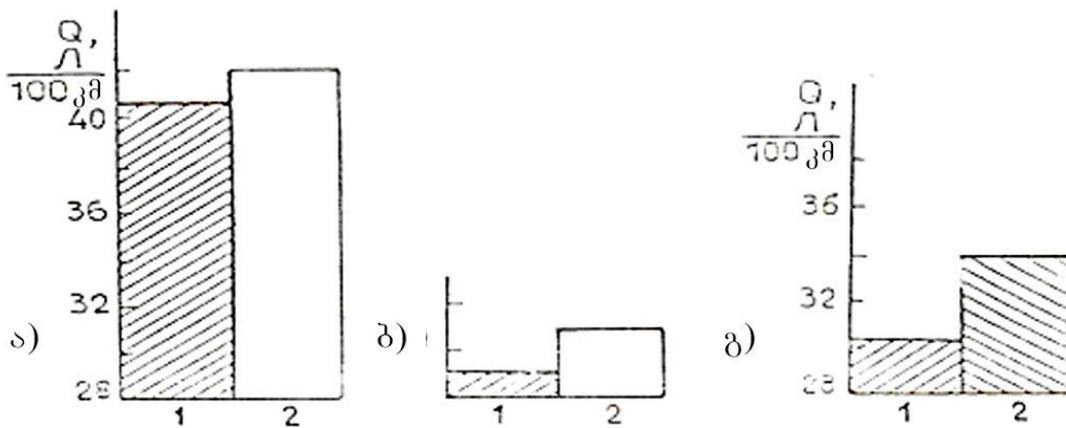


ნახ. 2. დანამატების ანტიფრიქციული ეფექტიანობის გამოკვლევის შედეგები ხახუნის მანქანაზე МАСТ-1 (ბრუნვის სიხშირე - 1 წთ⁻¹): 1 - И-12А; 2 - И-12А+ 17,5% Акор-1; 3 - И-12А+17,5% Акор-1+5% ამდნ; 4 - И-12А+17,5% Акор-1+5% MoS_2 ; 5 - И-12А+17,5% Акор-1+5% გრაფიტი; 6 - И-12А+17,5%Акор-1+5% ПМ-100; 7 - И-12А+17,5% Акор-1+5% სრკდნ

აღნიშნულიდან გამომდინარე, სრკდნ-ის შემცველი ზეთი ანტიფრიქციული ეფექტიანობით პრაქტიკულად თითქმის ტოლფასია ამდნ-ის შემცველი ზეთისა, მაგალითად, „კოლხეთისა“ (ნახ. 2, ცხრ.2), რაც საშუალებას გვაძლევს დიდი ალბათობით ვივარაუდოთ, რომ სრკდნ-ის შემცველი „კოლხეთის“ ტიპის ზეთი, „კოლხეთის“ მსგავსად შეამცირებს ავტომობილების აგრეგატებში ენერჯის დანაკარგებს და საწვავის ხარჯის შემცირების გზით (ცხრ. 1 [3], ნახ.3) უზრუნველყოფს ავტომობილების გამონაბოლქვ აირებში ნახშირორჟანგისა და არასრული წვის მანე კომპონენტების ჯამური რაოდენობის შემცირებას.

ცხრილი 2. დანამატების ანტიფრიქციული ეფექტიანობის ხახუნის მანქანაზე „CMT-1“ („ვოლადის დისკი“ – „ვოლადის ხუნდი“, ბრუნვის სიხშირე - 400 წთ⁻¹, ცდის ხანგრძლივობა - 10 წთ) გამოკვლევის შედეგები

შემზეთი მასალა დანამატით	ხახუნის კოეფიციენტი, f				
	ღერძული დატვირთვა, ნ				
	400	700	1000	1100	1500
И-12А+17,5% АКOP-1	0,25	0,31	*		
იგივე + 1% ამდნ	0,17	0,28	0,33	0,35	*
იგივე + 3% ამდნ	0,14	0,23	0,27	0,28	*
იგივე + 5% ამდნ	0,09	0,17	0,20	0,22	0,34
იგივე + 1% ამდნ	0,19	0,30	0,37	0,38	*
იგივე + 3% ამდნ	0,15	0,24	0,50	0,30	*
იგივე + 5% ამდნ	0,11	0,19	0,23	0,25	0,38



ნახ. 3. საწვავის საშუალო საექსპლუატაციო ხარჯი (Q) ავტომობილისათვის „KAMA3-5320“ კალაქში (ა) და მაგისტრალურ გზატკეცილებზე (ბ) მოძრაობისას, ჰაერის ტემპერატურისას მინუს 3-5°C ზეთებზე: 1 – „კოლხეთი“, 2 - „Тан-15В“ და ავტომობილებისთვის „KAMA3-29541121“ (გ), ჰაერის ტემპერატურისას მინუს 25-36°C ზეთებზე: 1 – „კოლხეთი“, 2 – „ТМ5-12В“

დასკვნა: გამოვლენილია ახალი ტიპის ხახუნის მოდიფიკატორი, რომლის გამოყენება ავტომობილების ზეთების დანამატად უზრუნველყოფს ავტომობილის ეკოლოგიურობის ამაღლებას.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Del. Ross S. Italian machinery and equipment. - 1985 - N87 - 18 - 21.
2. Naber P. Ropa a Uhlie - 1980 - Y22 - N9 - 527 - 532.
3. Иосебидзе Д.С. Энергосберегающие автомобильные трансмиссионные масла на основе высокодисперсного углерода. – Тбилиси: Технический Университет, 1993. - 116 с.
4. ხვედელიძე მ. საავტომობილო ხაზუნის კვანძების ხანგამძლეობის ამაღლება ოპტიმალური შემადგენლობის პლასტიკური საცხებების გამოყენების გზით. დისერტაცია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, სტუ, 2011. - 117 გვ.
5. Иосебидзе Д.С., Апакидзе Т.М., Чхеидзе А.П., Кутелия З.Р., Абрамишвили Г.С., Кипиани Г.О., Повышение долговечности, экономичности и экологичности автомобилей применением масел нового поколения. Тбилиси: Технический Университет, 2000. - 370 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧНОСТИ АВТОМОБИЛЯ ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАТОРА ТРЕНИЯ НОВОГО ТИПА

Д. Иосебидзе, Д. Аладашвили, Г. Абрамишвили, Л. Зурабишвили, А. Чхеидзе,
Т. Апакидзе, М. Хведелидзе
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

В работе показано положительное влияние модификатора трения нового типа на антифрикционные свойства автомобильных масел, что обуславливает уменьшение энергопотерь в агрегатах и тем самым повышение экономии топлива, и соответственно, экологичности автомобиля.

Ключевые слова: добавка, автомобиль, топливная экономичность.

IMPROVEMENT OF MOTOR CAR ECOLOGICAL COMPATIBILITY BY USE OF NEW TYPE OF FRICTION MODIFIER

J. Iosebidge, D. Aladashvili, G. Abramishvili, L. Zurabishvili, A. Chkheidze, T. Apakidze, M.
Khvedelidze
Georgian Technical University

SUMMARY

Positive effect of new type of friction modifier on antifriction properties of motor car oils is shown in this article that causes reduction of energy losses in the car units, thereby increasing in fuel saving and therefore, improvement of ecological compatibility of motor car.

Key words: additive, motor car, fuel efficiency.

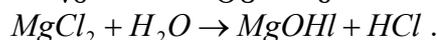
ნავთობგადამამუშავებელი საწარმოს ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემის დამუშავება

ლ.ვ. გვერდწითელი, თ.ა. შარაშიძე, ი.გ. ბაზლაძე, ჯ.ე. გუგუშიძე, ო.ვ. მარგველაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ნავთობპროდუქტებზე მოთხოვნილების ზრდის შედეგად გაიზარდა ნავთობგადამამუშავებელი და ნავთობ-ქიმიური საწარმოების რიცხვი, მათ შორის საქართველოშიც. ნავთობის გადამამუშავება შედეგადა რამდენიმე ტექნოლოგიური პროცესისაგან: ნავთობის გაწმენდა მექანიკური მინარეგებისაგან და მინერალური მარილებისგან, სტაბილიზაცია, პირველადი გამოხდა, თერმული და კატალიზური კრეკინგი და სხვა. ყველა ამ პროცესის შედეგად წარმოიქმნება სხვადასხვა დამაბინძურებელი ნივთიერების შემცველი ჩამდინარე წყალი, გარდა ამისა, ჩამდინარე წყალი წარმოიქმნება ნავთობ-ქიმიური წარმოების სხვადასხვა უბანზე, სატუმბ სადგურებზე, რეზერვუარების პარკებში, ნავთობჩასატვირთ დანადგარებზე, წარმოების ტერიტორიის, რეზერვუარებისა და ნავთობმზიდი ტანკერების რეცხვის შედეგად.

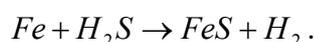
ვინაიდან ნავთობის მოპოვება ხდება მიწის წიაღიდან, ამიტომ მასში გახსნილია აირები და შეიცავს მექანიკურ მინარეგებს (ქვიშის, თიხის ნაწილაკებს და ა.შ.), მინერალურ მარილებს და წყალს. მყარი ნაწილაკების და მინერალური მარილების რაოდენობა არ აღემატება 1,5%-ს, ხოლო წყლის რაოდენობა იცვლება ფართო საზღვრებში. ნავთობის საბადოს ხანგრძლივი ექსპლოატაციისას ნავთობის ფენა წყლიანდება, ამიტომ ძველ ჭაბურღილებში მოპოვებული სითხე შედგება 90% წყლისა და 10% ნავთობისგან. ნავთობში არსებული მექანიკური მინარეგები ართულებენ მის ტრანსპორტირებას მილსადენებში და გადამამუშავებას. ასევე იწვევენ ნავთობსადენების მილების შიგა ზედაპირის კოროზიას და დანალექს თბომცვლელებში, ლუმებსა და მაცივრებში, რაც იწვევს თბოგადაცემის კოეფიციენტის შემცირებას, ნავთობის გადამამუშავების ნარჩენების (მაზუთისა და გუდრონის), ნაცრიანობის გაზრდას, მდგრადი ემულსიების წარმოქმნას.

წყალში ხსნადი და ნავთობში არსებული მინერალური მარილების ქიმიური თვისებები სხვადასხვაა. მაგ: ნატრიუმის ქლორიდი არ ჰიდროლიზდება, კალციუმის ქლორიდის რაოდენობის 10% ჰიდროლიზდება მარილმჟავას წარმოქმნით. მაგნიუმის ქლორიდი 90% განიცდის ჰიდროლიზს, რომელიც დაბალ ტემპერატურაზეც კი მიმდინარეობს, ამიტომ მიღებულმა მარილებმა შეიძლება გამოიწვიონ აპარატურის კოროზია

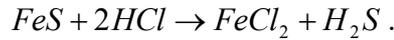


ჰიდროლიზი შეიძლება წარმართოს როგორც ნავთობში წყლის მოქმედებით, ასევე მაგნიუმის ქლორიდის საკრისტალიზაციო წყლის მოქმედებისას. ჰიდროლიზის პროდუქტების მიერ ხდება აპარატურის ამოჭმა ასევე მაღალტემპერატურულ არეში (ღუმელი, ამორთქლებელი, სარექტიფიკაციო სვეტი). იგივე მიმდინარეობს დაბალი ტემპერატურის არეში (კონდენსატორი, მაცივარი).

ნავთობის გადამამუშავების შედეგად მიმდინარეობს გოგირდოვანი ნაერთების დაშლა და წარმოიქმნება გოგირდწყალბადი, რომელიც (განსაკუთრებით მარილმჟავასთან ერთად) იწვევს აპარატურის ძლიერ კოროზიას. წყალში არსებული გოგირდწყალბადი მაღალი ტემპერატურული თანაობისას რეაგირებს აპარატურის მეტალთან და წარმოქმნების რკინის სულფიდს:



რკინის სულფიდისგან წარმოქმნილი დამცავი აფსკი ფარავს მეტალის ზედაპირს და ნაწილობრივ იცავს მას შემდგომი კოროზიისგან, მაგრამ მარილმჟავას არსებობისას ეს დამცავი აფსკი ირღვევა და რკინის სულფიდი შედის შემდეგ რეაქციაში:



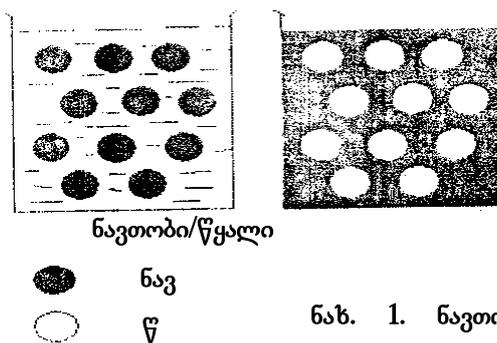
რკინის სულფიდი გადადის წყალხსნარში, ხოლო განთავისუფლებული გოგირდწყალბადი კვლავ რეაგირებს მეტალთან.

ნავთობის მინერალიზაცია, ან წყლის მარილიანობა განისაზღვრება მშრალი ნაშთის რაოდენობის მიხედვით, რომელიც რჩება 1-ლ წყლის აორთქლების შედეგად. ნავთობის მარილიანობა განისაზღვრება 1-ლ ნედლეულზე არსებული ქლორიდების მილიგრამების რაოდენობის მიხედვით (გათვლილია ნატრიუმის ქლორიდზე) და დამოკიდებულია ნავთობში არსებული და ჭაბურღილის ფენის წყლის მინერალიზაციის ხარისხზე.

გადასამუშავებელ ნავთობში მარილების რაოდენობა არ უნდა აღემატებოდეს 50მგ/ლ-ს, ხოლო გამოხდის შემდეგ 5 მგ/ლ-ს. მყარი ნაწილაკებისგან, მინერალური მარილებისგან და ასევე წყლისგან ნავთობის გაწმენდა ხდება სპეციალურ დანადგარებში.

ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის ტექნოლოგიური პროცესის და მატერიალური ბალანსის საპროექტო-ეკოლოგიური გამოკვლევით დადგინდა, რომ ნავთობის გაწმენდა მექანიკური მინარეებისგან, მინერალური მარილებისგან და გაუწყლოება ხდება დეჰიდრატორში, საიდანაც მიიღება ნავთობის ემულსია.

წყალი და ნავთობი წარმოქმნის ძნელად დასაყოფ ნავთობის ემულსიას. ნავთობის ემულსია არის ერთმანეთში უხსნადი ნავთობისა და „პლასტური“ წყლის მექანიკური ნარევი, რომელიც იმყოფება წვრილდისპერსიულ მდგომარეობაში (წვრილი წვეთების სახით). სითხეს, რომელიც წარმოქმნის შეწონილ წვეთებს, ეწოდება დისპერსიული ფაზა, ხოლო თვით შეწონილ წვეთებს კი დისპერსიული არე. ფისიანი ნავთობი, რომელიც შეიცავს ნაფტენურ მჟავებსა და გოგირდოვან ნაერთებს, გამოირჩევა ემულსიის წარმოქმნის დიდი მიდრეკილებით, მოპოვებისას ემულგირებად ნავთობს აქვს წყალთან ინტენსიური შერევის უნარი. არსებობს ნავთობის ემულსიის ორი ტიპი: 1. ნავთობი წყალში ანუ ჰიდროფილური ემულსია; 2. წყალი ნავთობში, ე.ი. ჰიდროფობური ემულსია. პირველ შემთხვევაში ნავთობის წვეთები წარმოქმნიან დისპერსიულ ფაზას წყლის შიგა არეში, ხოლო მეორე შემთხვევაში კი წყლის წვეთები წარმოქმნიან დისპერსიულ ფაზას ნავთობის არეში.



ნავ. 1. ნავთობის ემულსიის

მდგრადი ემულსიის წარმოქმნას წინ უსწრებს ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირება და დისპერსიული ფაზის გარშემო მდგრადი ადსორბციული ფენის წარმოქმნა. სისტემაში ასეთი ფენების წარმოქმნისათვის გამოიყენება მესამე ნივთიერება – ემულგატორი. წყალში ხსნადი (ჰიდროფილური) ემულგატორები წარმოქმნიან „ნავთობი-წყალში“ ტიპის ემულსიას, ხოლო ნავთობპროდუქტებში უხსნადი (ჰიდროფობური) ემულგატორები – „წყალი-ნავთობში“ ემულსიას. უკანასკნელი ტიპის ემულსია ხშირად გვხვდება საწარმოო პრაქტიკაში.

ნავთობის ემულსიის მდგრადობის დამახასიათებელ ძირითად ფაქტორებს წარმოადგენენ ნავთობის ფიზიკო-ქიმიური თვისებები, დისპერსულობის ხარისხი (ნაწილაკის ზომა). ტემპერატურა და ემულსიის არსებობის დრო. რაც უფრო მაღალია ნავთობის სიბლანტე და სიმკვრივე, მით უფრო მდგრადია ემულსია. დისპერსულობის ხარისხი დამოკიდებულია ემულსიის წარმოქმნის პირობებზე. „წყალი-ნავთობში“ სისტემისათვის დისპერსულობის ხარისხი მერყეობს 0.2-დან 100 მკ-მდე. როდესაც წვეთების ზომა 20 მკ-მდეა, ემულსია ითვლება წვრილ დისპერსიულად, 20-დან 50მკ-მდე საშუალო დისპერსიულად, ხოლო 50 მკ-ს ზევით – უხეშ დისპერსიულად. წვრილი დისპერსული ემულსია ძნელად იშლება. რაც მაღალია ტემპერატურა, მით უფრო მდგრადია ემულსია. ემულსია „ბერდება“, ე.ი. დროთა განმავლობაში მისი მდგრადობა იზრდება, ამასთან ერთად ზედა ფენების სიბლანტე განიცდიან ანომალიას, რომელიც დროთა განმავლობაში ასჯერ და ათასჯერ იზრდება. ახლად წარმოქმნილი ემულსია ადვილად იშლება, ამიტომ ნავთობის გაწმენდა წარმოებს გამოხდის წინ.

ნავთობის ემულსიის დაყოფის სამი მეთოდი არსებობს: მექანიკური, ქიმიური და ელექტრული. თითოეული მეთოდი დამყარებულია წყლის წვეთების გამსხვილებაზე და გამოყოფაზე, რაც ხელს უწყობს მისი დალექვის ინტენსივობას. თითოეული მეთოდი შეიძლება ნავთობის ემულსიის ტიპისა და მისი მდგომარეობის მიხედვით. დეჰიდრატორიდან მიიღება ჩამდინარე წყალი 32467801 ლ/წ.

ცხრილი 1. ნავთობის ემულსიის შემადგენლობა

№	ნავთობის ემულსიის შემადგენელი კომპონენტები	ნავთობის ემულსიის შემადგენელი კომპონენტების რაოდენობა	
		%	კგ/სთ
1.	წყალი	0,7	27,43
2.	ნავთობი	0,3	11,12
3.	მყარი ნაწილაკები	0,2	7.42
4.	საერთო მარილიანობა	0,5	18.53
5.	ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები	0,02	0,74
	დეემულგატორი (დისსოლვანი)		4,36

ცხრილი 2. ჩამდინარე წყლის დახასიათება

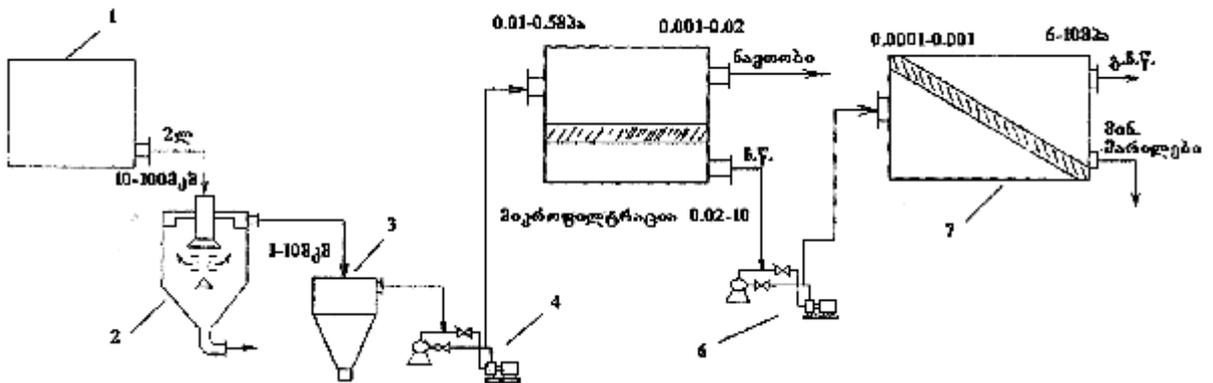
გამაჭურჭიანებელი ნივთიერება	რაოდენობა		გაწმენდის ხარისხი	ზ.დ.კ. მგ/ლ
	%	ტ/წ		
მექანიკური მინარევები	29.3	153	98.02	0.75
მინერალური მარილები	12	62	95	0.05-0.3
ნავთობი	18	92	95	0,1-0,3
წყალი	41	215		–
ჟ.ბ.მ.				3-6

ნავთობგადამამუშავებელი საწარმოთა ჩამდინარე წყლის ჩანადენები შეიცავენ მნიშვნელოვანი რაოდენობით მექანიკურ მინარევებს, ნაფტენურ მჟავებს, მარილებს და ნავთობს (1,5 გ/ლ-მდე). წყალსაცავებში მოხვედრისას ნავთობი ილექება სანაპირო საგნებზე, ფსკერზე და ზოგჯერ წარმოქმნიან სქელ ფსკერულ დანალექებს, რომლებიც მუდმივად აბინძურებენ წყალსაცავებს. ჩამდინარე წყლებით ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების გარდა ჩაედინება გოგირდმჟავა და მისი მარილები (სულფატები), გოგირდწყალბადი, ტუტეები, ფისები, გახსნილი აირები და ცხიმოვანი მჟავები. ასეთი ჩანადენები არღვევენ წყალსაცავების ნორმალურ ბიოლოგიურ სიცოცხლეს, რის შედეგადაც წყალსარგებლობა და წყალმომარება შეუძლებელი ხდება.

ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადები მათი ქიმიური სტრუქტურიდან გამომდინარე ტოქსიკურია და წარმოადგენენ ადამიანის ორგანიზმისათვის, ფლორისა და ფაუნისათვის საშიშ მხამებს.

ამიტომ უნარჩენო და მცირენარჩენიანი ტექნოლოგიის შესაქმნელად საჭიროა შეიქმნას წყალბრუნვითი სისტემები, რომლებიც შეამცირებენ წყლის ხარჯსა და ობიექტების დაბინძურებას.

ნავთობური ემულსიის დაშლის შედეგად მიღებული ჩამდინარე წყლის გაწმენდა მიზანშეწონილია განხორციელდეს შემდეგი ტექნოლოგიური პროცესის სქემის მიხედვით (ნახ. 2): ჩამდინარე წყალი შედის საცავში (1), შემდეგ ვერტიკალურ სალექარში (2), სადაც იწმინდება შეწონილი ნაწილაკებისაგან (10-100 მკმ); გადადის ჰიდროციკლონში, სადაც სრულად იწმინდება შეწონილი ნაწილაკებისაგან (1-10 მკმ). ამის შემდეგ მაღალი წნევის ტუმბოს (4) საშუალებით გადადის ულტრაფილტრაციის აპარატში, სადაც ჩამდინარე წყალი იწმინდება ნავთობისაგან მემბრანის საშუალებით. ფილტრატი გაივლის მემბრანას და გამოდის დრენაჟული ფენიდან, ხოლო მემბრანით შეკავებული ნავთობი გამოდის აპარატიდან და უბრუნდება საწარმოს. ნავთობისაგან გაწმენდილი წყალი მაღალი წნევის ტუმბოს (6) საშუალებით გადადის უკუოსმოსის აპარატში, სადაც იწმინდება მინერალური მარილებისაგან. გაწმენდილი წყალი შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას საწარმოში ტექნიკური მიზნებისათვის.



ნახ. 2. ჩამდინარე წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიური პროცესის სქემა: 1 – საცავი; 2 – ვერტიკალური სალექარი; 3 – ჰიდროციკლონი; 4 – ტუმბო; 5 – ულტრაფილტრაციის აპარატი; 6 – ტუმბო; 7 – უკუოსმოსის აპარატი.

ულტრაფილტრაციის აპარატის მთლიანი ანგარიში გულისხმობს ტექნოლოგიურ, ჰიდრაულიკურ და მექანიკურ ანგარიშებს, ტექნოლოგიური ანგარიშის მიზანია მემბრანის აუცილებელი ზედაპირის ფართობის განსაზღვრა. ულტრაფილტრაციის აპარატში შემავალი ჩამდინარე წყლის კონცენტრაცია შეადგენს 45%-ს, რომელიც 25.95 ლ არის წყალი, ხოლო ნავთობი და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების რაოდენობა შეადგენს 11.84 კგ-ს. ულტრაფილტრაციისთვის მუშა ხსნარის კონცენტრაცია უნდა შეადგენდეს 20-25%-ს. ამისათვის ხსნარი განზავდება 50 ლ-მდე, რომელიც შეიცავს 11.84 კგ ნავთობს და ზ.ა.ნ.-ს. მაშასადამე, ჩამდინარე წყლის რაოდენობაა 61.84 ლ. მიღებული ხსნარის კონცენტრაციაა 23.2%. წარმოება მუშაობს ოთხი 6 საათიანი ცვლით და ფუნქციონირებს 24 საათი. ამდენად დღის განმავლობაში წარმოიქმნება $61.84 \cdot 24 = 1486.16$ ლ ჩამდინარე წყალი. ამ რაოდენობის და შედგენილობის ჩამდინარე წყლის გასაწმენდად საჭირო მემბრანის ფართობის განსაზღვრის საფუძველს წარმოადგენს საცდელ-ექსპერიმენტალური კვლევის შედეგები. ულტრაფილტრაციისათვის გამოიყენება ნიტრატცელულოზის მემბრანა, რომელიც აცეტატცელულოზის მემბრანის მსგავსია. წინასწარი კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ

ასეთი შემცველობის ხსნარის გასაფილტრად აუცილებელია გამოყენებულ იქნას ნახევარგამტარი მემბრანა YAM-200M; წნევა – 0,15 მპა, გამტარებლობა – $Q = 1368$ ლ/მ²·დღე·ლაძე=57 ლ/მ²·სთ. ფორების საშუალო დიამეტრი $D = 175 \pm 85$ ნ. ულტრაფილტრაციის დანადგარზე შესაძლებელია ნავთობის ფილტრატის მიღება და ერთდროულად მოხდეს ცირკულაციის პრინციპის გამოყენებით ხსნარის კონცენტრირება 20%-მდე. ასეთ შემთხვევაში მემბრანის სელექტიურობა φ საერთო მარილიანობის მიმართ და გამტარუნარიანობა – Q ფილტრატის მიმართ პრაქტიკულად არ იცვლება. სელექტიურობა რჩევა 80-97%-ის ფარგლებში, ხოლო გამტარუნარიანობა $Q = 57$ ლ/მ²·სთ. ამდენად მიზანშეწონილია საწყისი ჩამდინარე წყლის გაფილტვრა სანამ კონცენტრატში ნავთობის შემცველობა არ გადააჭარბებს 20%-ს, ვინაიდან შემდგომი კონცენტრირებისას მნიშვნელოვნად უარესდება გაფილტვრის პირობები. გაფილტვრისას საჭირო მემბრანის ფართის განსაზღვრა შესაძლებელია ფორმულით: $Q = V/F\tau$ ლ/მ²·სთ, სადაც გამტარუნარიანობა $Q = 57$ ლ/მ²·სთ; ჩამდინარე წყლის რაოდენობა $V = 1486.16$ ლ; F – მემბრანის საჭირო ფართობი, მ²:

$$F = \frac{V}{Q\tau} = \frac{1486.16}{57 \cdot 8} = 3.3 \text{ მ}^2.$$

მემბრანის საჭირო ფართის მიხედვით შესაძლებელია შერჩეულ იქნას ფილტრ-წნევის ტიპის ულტრაფილტრაციის აპარატი, რომლის წარმადობაა 57 ლ/სთ, მემბრანის საერთო ფართობი კი შეადგენს 3.3 მ², რაც შეესაბამება გამოთვლილ ფართს.

ულტრაფილტრაციის გაწმენდის ხარისხი იანგარიშება ფორმულით:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100;$$

სადაც $C_1 = 236$ გ/ლ – ნავთობის საწყისი კონცენტრაციაა, $C_2 = 12$ გ/ლ დარჩენილი ნავთობის კონცენტრაცია

$$\eta = \frac{236 - 12}{236} 100 = 95\%.$$

უკუოსმოსის დანადგარის ტექნოლოგიური ანგარიშის მიზანია მემბრანის აუცილებელი ზედაპირის ფართობის განსაზღვრა.

უკუოსმოსის აპარატში შემავალი ჩამდინარე წყლის კონცენტრაცია შეადგენს 71.4%-ს, აქედან წყალი არის 25.94 ლ, ხოლო მინერალური მარილების შემცველობა შეადგენს 18.53 კგ-ს.

უკუოსმოსის პროცესისთვის მუშა ხსნარის კონცენტრაცია უნდა შეადგენდეს 20-21%-ს, რისთვისაც ხსნარი განზავდება 50 ლ-მდე, რომელიც შეიცავს 18.53 კგ მინერალურ მარილებს. ხსნარის კონცენტრაცია შეადგენს 21%. წარმოება მუშაობს ოთხი 6 საათიანი ცვლით და ფუნქციონირებს 24 საათი. თუ ერთ საათში მიიღება 108.53 ლ ჩამდინარე წყალი, ე.ი. დღის განმავლობაში წარმოიქმნება $108.53 \cdot 24 = 2704.72$ ლ ჩამდინარე წყალი. ამ რაოდენობის და შემადგენლობის ჩამდინარე წყლის გასაწმენდად საჭირო მემბრანის ფართის განსაზღვრა შესაძლებელია საცდელ-ექსპერიმენტალური კვლევის შედეგებზე დაყრდნობით. ხსნარის გასაფილტრად აუცილებელია გამოყენებულ იქნას აცეტატცელულოზის ნახევარგამტარი მემბრანა MFA-80 (ოპტიმალური პირობები: $T = 20 - 30^\circ\text{C}$, წყლის სიჩქარე $W = 50$ მგ/წმ, $\text{pH} = 3-8$, $P = 1-8$ მპა). ლაბორატორიული უკუოსმოსის დანადგარზე შესაძლებელია 714 გ/ლ მარილის შემცველობის ფილტრატის მიღება და ერთდროულად ცირკულაციის პრინციპის გამოყენებით ხსნარის კონცენტრირება 20%-მდე. ასეთ შემთხვევაში მემბრანის სელექტიურობა φ საერთო მარილიანობის მიმართ ფაქტიურად არ იცვლება. სელექტიურობა რჩევა 80-97%-ის ფარგლებში, ხოლო გამტარუნარიანობა $Q = 600$ ლ/მ²·დღე·ლაძე, რაც უდრის 25 ლ/მ²·სთ.

ამდენად მიზანშეწონილია საწყისი ჩამდინარე წყლის გაფილტვრა, სანამ კონცენტრატში საერთო მარილიანობა არ გადააჭარბებს 20%-ს. ვინაიდან შემდგომი კონცენტრაციისას

მნიშვნელოვნად უარესდება გაფილტვრის პირობები. გაფილტვრისას საჭირო მემბრანის ფართის იანგარიშება: $Q = V/F\tau$ ლ/მ²·სთ, სადაც გამტარუნარიანობა $Q = 25$ ლ/მ²·სთ; ჩამდინარე წყლის რაოდენობა $V = 2604.72$ ლ; F – მემბრანის საჭირო ფართობი, მ²; გაფილტვრის დრო $\tau = 8$

$$F = \frac{V}{Q\tau} = \frac{2604.72}{25 \cdot 8} = 13 \text{ მ}^2.$$

მემბრანის საჭირო ფართის მიხედვით შეირჩა ფილტრ-წნეხის ტიპის უკუოსმოსის აპარატი, რომლის წარმადობაა 25 ლ/სთ, მემბრანის საერთო ფართობი კი შეადგენს 13 მ², რაც შეესაბამება გამოთვლილ ფართს. უკუოსმოსით გაწმენდის ხარისხი იანგარიშება ფორმულით:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100;$$

სადაც $C_1 = 205$ გ/ლ – საწყისი მარილიანობა, $C_2 = 11$ გ/ლ – დარჩენილი მარილიანობა.

$$\eta = \frac{205 - 11}{205} 100 = 95\% .$$

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. ნ. ჩხუბიანიშვილი, ლ. გვერდწითელი. გარემოს დაცვა სამრეწველო გაჭუჭყიანებისაგან. მეთოდური მითითება. თბილისი, სტუ, 2006, 56 გვ.
2. წყლის ტექნიკური რეგლამენტი. საქართველოს შრომის, ჯანმრთელობისა და სოციალური დაცვის მინისტრის 17.12.2007 წლის № 349/6 ბრძანება, 124 გვ.
3. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. Техника защиты окружающей среды. Москва, «Химия», 1989, 509 с.
4. С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. Водоотводящие системы промышленных предприятий. Москва, Стройиздат, 1990, 511 с.
5. И.А. Гуревич. Технология переработки нефти и газа. Изд. «Химия», Москва, 1972, 215 с.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PROCESS SCHEME FOR THE PURIFICATION OF OIL REFINERY ENTERPRISE WASTEWATER

Leila Gverdtsiteli, Tamar Sharashidze, Izolda Bazgadze, Julieta Gugeshidze, Otar Margvelashvili
Georgian Technical University

SUMMARY

The contents of oil refinery enterprise wastewater is examined and the scheme of wastewater purification technological process is developed.

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Л.В. Гвердцители, Т.А. Шарашидзе, И.Г. Базгадзе, Дж.Э. Базгадзе, О.В. Маргвелашвили
Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Изучен состав сточной воды нефтеперерабатывающего производства и разработана схема технологического процесса очистки сточных вод.

ადგილობრივი ნედლეულის საფუძველზე მიღებული სორბენტების გამოყენებით ნავთობით დაბინძურებული ობიექტების გაწმენდის შესაძლებლობა

ლ.მახარაძე, კ.ხაჩატურიანი, მ.ბროკიშვილი

თსუ კავკასიის ალექსანდრე თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო, tcimr@internet.ge

დღეისათვის გარემოს დაცვის პრობლემებს შორის განსაკუთრებული ადგილი უკავია ნავთობისა და ნავთობპროდუქტებისაგან დაბინძურებული ობიექტების გაწმენდის საკითხს. იუნესკოს მონაცემებით ნავთობი და ნავთობპროდუქტები მაღალი ტოქსიკურობის გამო ყველაზე საშიშ ათეულში შედიან. მათი საერთო მასა, რომელიც ყოველწლიურად ჩაედინება მდინარეებში, ზღვებსა და ოკეანეებში, 6,5 მლ/ტ შეადგენს /1/.

ნავთობპროდუქტებით ძირითად დამბინძურებელ წყაროს საბურღავი დანადგარები, ნავთობსადენები, ტერმინალები, ნავთობსატრანსპორტო დაწესებულებები – ნავთობბაზები, ნავთობგადასაქაჩი სადგურები და გადაზიდვი მანქანები წარმოადგენენ. მას შემდეგ, რაც საქართველოს სატრანსპორტო ფუნქცია დაეკისრა, იგი თავის ტერიტორიაზე დიდი რაოდენობით ნავთობსა და ნავთობპროდუქტებს ატარებს აზიის ქვეყნიდან ევროპაში. გადაზიდვის მზარდი მასშტაბები კიდევ უფრო ზრდის ზღვების, ბუნებრივი და ხელოვნური წყალსაცავების, ჩამდინარე წყლებისა და ნიადაგების ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების საშიშროებას.

მსოფლიო პრაქტიკაში წყლებისა და ნიადაგების ნავთობპროდუქტებისაგან გასაწმენდად აღსორბციულ მეთოდს იყენებენ. ნავთობის სალიკვიდაციოდ სარგებლობენ სინთეზური, არაორგანული, ორგანული და ორგანომინერალური სორბენტებით. სინთეზური სორბენტები, რომლებიც ძირითადად პოლიმერული მასალისაგან მზადდება (პოლიპროპილენი, პენოპლასტი, პოლიურეთანი), ძვირია და ნაკლებხელმისაწვდომი /2/. დღეისათვის საზღვარგარეთის ქვეყნებში ეკოლოგიური პრობლემების გადასაწყვეტად გამოიკვეთა მაღალეფექტური, ეკოლოგიურად უსაფრთხო ტექნოლოგიების საფუძველზე სორბენტების მიღების ახალი მიდგომები, რომლებიც, განსხვავებით პოლიმერული და ბიოსორბენტებისაგან, ხასიათდებიან თავიანთი უპირატესობებით /3/.

ბოლო წლებში ნავთობითა და ნავთობპროდუქტებით დაბინძურებული ობიექტების გასაწმენდად მნიშვნელოვანი ადგილი ეთმობა მინერალურ სორბენტებს (დიატომიტები, პერლიტები, ცეოლითები). მათი სიიაფე და არადეფიციტურობა ზრდის მათი გამოყენების სფეროს და გარდა ტრადიციულისა (სამშენებლო ინდუსტრია, თბო- და ბეერასაიზოლაციო მასალების წარმოება) იძლევა შესაძლებლობას მათ საფუძველზე კონკურენტუნარიანი პროდუქციის მიღებისა აღსორბენტებისა და ფილტრების სახით.

უკანასკნელ წლებში ჩვენს მიერ ჩატარებული სამუშაოები განპირობებული იყო როგორც ეკოლოგიური თვალსაზრისით, ასევე საქართველოს ტერიტორიაზე მძლავრი სანედლეულო ბაზის – ფარავანის პერლიტების არსებობით /4/.

მიმდინარე სამუშაოს ამოცანას წარმოადგენს პერლიტის თერმოქიმიური მოდიფიცირების საფუძველზე ნავთობმშთანთქავი სორბენტის მიღება, კვლევა და მისი გამოყენების შესაძლებლობის შესწავლა წყლის ზედაპირზე მცურავი და ნიადაგში დაღვრილი ნავთობის სალიკვიდაციოდ.

პერლიტი დაბალი ნავთობტევადობით ხასიათდება და არის საშიშროება მთანთქმულ ნავთობთან ერთად მისი თანდათანობითი ჩაძირვის. პერლიტის თერმოქიმიური მოდიფიცირების შედეგად მიღებული ჰიდროფობური სორბენტი ნათლად გამოხატული ოლეოფილური თვისებებით, ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების მთანთქმის და წყლის ზედაპირზე ცურვადობის მაღალი უნარით ხასიათდება /5/. მისი მიღების ტექნოლოგია მარტივია და იაფი. ავარიული დაღვრის შემთხვევაში სორბენტი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც წყლის ზედაპირზე და წყალში დისპერგირებული, ისე ნიადაგში ჩაღვრილი ნავთობის სალიკვიდაციოდ. იგი უსაფრთხოა გარე სამყაროსთვის. წყალში ან ნიადაგში დიდი ხნით არსებობისას არ არღვევს ეკოლოგიურ წონასწორობას.

ნავთობმშთანთქავი სორბენტის მიღების ტექნოლოგია ითვალისწინებს პერლიტის აფუებას და მის მოდიფიცირებას ჰიდროფობიზატორებით. ცხრილში 1 მოცემულია ფარავანის პერლიტის წარმომადგენლობითი ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა.

ცხრილი 1, ფარავანის პერლიტის ქიმიური შედგენილობა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებელი

ქიმიური შედგენილობა, %									ხვედრი- თი წონა, გ/სმ ³	მოცუ- ლობითი წონა, გ/სმ ³
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	დანა- კარგი ხურების		
78,6	13,0	1,28	0,44	1,40	0,25	4,3	4,5	3,61	2,34	1,4

პერლიტის აფუება ჩატარებულ იქნა საწარმოო პირობებში წინასწარ შემუშავებული ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმის საფუძველზე შახტურ ლუმელში (გამოწვის ოპტიმალური ტემპერატურა 960-970°C). გაფუების პროცესს წინ უსწრებდა ქანის დაქუცმაცება და ჭარბი წყლის მოცილება 400°C-ზე. აფუებული პერლიტიდან გამოყოფილი იქნა მუშა ფრაქცია (2.5±0.05 მმ). განისაზღვრა ფიზიკური მახასიათებლები (ცხრ.2).

ცხრილი 2. ბუნებრივი და გაფუებული პერლიტის ფიზიკური მახასიათებლები

ნაწილაკების ზომა d, მმ	სიმკვრივე, გ/სმ ³		ნაყარი მოც. წონა, გ/სმ ³		ფორიანობა, %		გაფუების კოეფიცი.
	ბუნ.	გაფ.	ბუნ.	გაფ.	ბუნ.	გაფ.	გაფ.
1<d<2,5	2.20	1.70	1.70	0.08	50	78	-
0.63<d<1	2.20	1.70	1.68	0.10	52	86	-
0.315<d<0.63	2.37	1.78	1.66	0.11	54	90	18
0.1<d<0.63	2.41	1.90	1.01	0.12	58	85	-
d<0.1	2.42	-	0.81	0.15	66	78	-

აფუებული პერლიტის ჰიდროფობიზაციისათვის ძირითადად იქნა გამოყენებული ფრაქცია 0.315<d<0.63 მმ, მოდიფიკატორებად - შედგენილობით, სტრუქტურითა და სილიციუმის ატომთან მდგომი ორგანული რადიკალებით განსხვავებული სილიციუმორგანული ნაერთები, რომლებიც ეფექტურ ჰიდროფობიზატორებად ითვლებიან, სახელდობრ პოლიეთილჰიდროსილოქსანი (ГКЖ-94), პოლიმეთილსილოქსანი (ПМС) და მეთილფენილსილოქსანი (МФС). მოდიფიკატორის ტიპითა და რაოდენობით ვარგულირეთ სორბენტის ზედაპირულ და სორბციულ თვისებებს. შემუშავებული ოპტიმალური ვარიანტის საფუძველზე მიღებულ იქნა ნავთობმშთანთქავი სორბენტები. განისაზღვრა მათი ფიზიკურ-ტექნიკური პარამეტრები (ცხრ.3).

ცხრილი 3. პოლიეთილჰიდროსილოქსანით ჰიდროფობიზაციის გავლენა პერლიტის ფიზიკურ-ტექნიკურ თვისებებზე

მაჩვენებლის დასახელება	გაფუებული პერლიტი	მოდიფიცირებული ორგანიკით
ნაყარი მოცულობითი წონა, კგ/მ ³	50-250	50-250
წყალშთანთქმა 24ს., წონ. %	170-180	10
კაპილარული შეწოვა 24ს., %	65	0
ფორიანობა, %	95	95
დასველების კუთხე, θ ⁰	90	130-140
ცურვადობა, %	90	98
ნავთობტევადობა, %	120-150	700-750

სორბენტის ზედაპირზე წარმოქმნილი სილიციუმორგანული საფარი ხასიათდება მაღალი მდგრადობით. იგი იშლება 350-400°C-ზე. მიღებულ სორბენტებში ჰიდროფობიზაციის ხარისხი განსაზღვრულ იქნა ეკრანზე წყლის წვეთის პროექციებით და დასველების კუთხის გაზომვით.

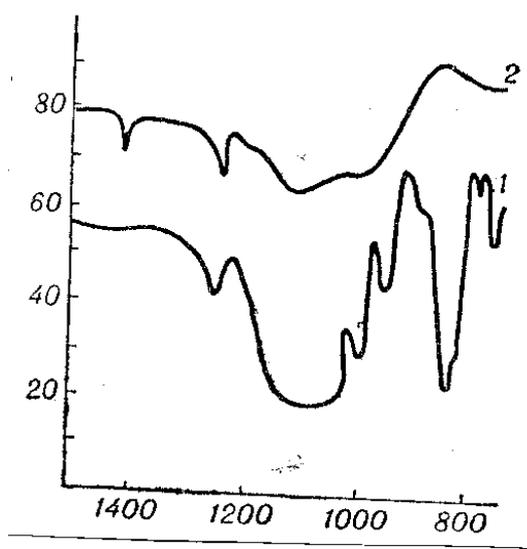
როგორც ცხრ.3-დან ჩანს, ჰიდროფობიზაცია მთლიანად აფერხებს კაპილარულ შეწოვას, მნიშვნელოვნად ამცირებს წყალშთანქმას, იზრდება დასველების კუთხე, ცურვადობა, მნიშვნელოვნადაა გაზრდილი ნავთობტეკადობა, ხოლო გრანულომეტრული შეღვენილობა, ნაყარი მოცულობითი წონა და ფორიანობა არ იცვლება. ΓΚЖ-94-ით მოდიფიცირებულ პერლიტზე წყლის ორთქლის აღსორბცია დაბალია და საშუალო შეფარდებითი წნევის პირობებში ნულთან არის ახლოს.

ჰიდროფობური პერლიტის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილ იქნა წყლის ორთქლის, ამიაკის, ბენზოლისა და ნ-ჰექსანის აღსორბცია სტატიკურ პირობებში (ცხრ.4).

ცხრილი 4. წყლის, ბენზოლის, ამიაკის და ნ-ჰექსანის ორთქლის აღსორბცია საწყის და მოდიფიცირებულ ნიმუშზე

ნიმუში	H ₂ O		NH ₃		C ₆ H ₆		ნ-C ₆ H ₁₄	
	%	მმოლი/გ	%	მმოლი/გ	%	მმოლი/გ	%	მმოლი/გ
გაფუებული პერლიტი	3.73	2.07	8.24	4.85	14.76	1.90	19.78	2.30
მოდიფიცირებული ორგანიკით	1.74	0.97	4.88	2.87	0.87	0.11	7.84	0.91

როგორც ცხრილიდან ჩანს, გაფუებული პერლიტის ზედაპირის ქიმიური ბუნება საგრძნობლად შეიცვალა მოდიფიცირების შემდეგ. წყლის ორთქლისა და ამიაკის აღსორბცია შედარებით მცირდება, ხოლო ორგანული ნივთიერებების (ბენზოლი, ნ-ჰექსანი) კი საგრძნობლად იზრდება. პერლიტის ზედაპირსა და სილიციუმორგანულ ნაერთებს შორის ურთიერთქმედების შედეგები, სახელდობრ, ზედაპირზე ორგანული აფსკის არსებობა სილოქსანური სისტემის წარმოქმნით, კარგად ჩანს მოდიფიცირებული ნიმუშების ინფრაწითელ სპექტრში (ნახ.1).



ნახ.1. გაფუებული პერლიტის ინფრაწითელი სპექტრები: 1 – მოდიფიცირებული პოლიეთილჰიდროსილოქსანით; 2 – მოდიფიცირებული მეთილფენილსილოქსანით.

გაფუებული პერლიტისაგან განსხვავებით, პოლიეთილჰიდროსილოქსანითა და მეთილფენილსილოქსანით მოდიფიცირებული პერლიტის სპექტრებში კარგად ჩანს განსხვავებული, ახალი შთანთქმის ზოლების არსებობა 1400-800 სმ⁻¹ უბანში. 1259 და 1429

სმ⁻¹ შთანთქმის ზოლები მოდიფიცირებული ნიმუშების სპექტრებში უნდა იყოს განპირობებული Si-CH₃ და Si-C₆H₅ დეფორმაციული რხევების არსებობით.

სილიციუმორგანული ნაერთებით გაფუებული პერლიტის მოდიფიცირების პროცესი დასტურდება აგრეთვე თერმოგრაფიკული ანალიზის მეთოდითაც. პოლიეთილჰიდროსილოქსანით მოდიფიცირებული ნიმუშის თერმოგრამაზე აღინიშნება ინტენსიური ეგზოთერმული პიკი 320°C ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელიც უნდა დაფუკავშიროთ

როგორც ზედაპირზე არსებული ორგანული ნაწილის დაჟანგვას, ასევე მისი პოლიმერიზაციის პროცესს.

გაფუებული პერლიტის სილიციუმორგანული ნაერთით მოდიფიცირების შედეგად მიღებული სორბენტი გამოცდილ იქნა სორბციულ პროცესებში წყლის ზედაპირის მცურავი ნავთობისაგან გასაწმენდად. იგი წარმატებით იქნა შესრულებული. ცდები ჩატარებულ იქნა გამსხვილებულ ლაბორატორიულ პირობებში. ნახაზე 2 წარმოდგენილია წყლის ზედაპირზე მცურავი ნავთობის სორბენტით შეკვრის პროცესი. ნავთობის ფენის სისქე წყლის ზედაპირზე შეადგენდა 0,07 სმ, სიბლანტე 4,7 სსტ (20°C), სორბენტით შთანთქმული ნავთობის რაოდენობა განისაზღვრა წონითი მეთოდით. როგორც მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, მაქსიმალური ნავთობტევადობით (750%) ხასიათდება ГКЖ-94-ით მოდიფიცირებული ნიმუშები. გამსხვილებულ ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარებული ცდით დადგენილია, რომ მცურავი ნავთობისა და ნავთობპროდუქტებისაგან წყლის ზედაპირის გაწმენდის ხარისხი 97%-ს შეადგენს.

პრაქტიკული რეკომენდაციებიდან გამომდინარე /6/, სორბენტით ნავთობით დაბინძურებული ნიადაგების გასაწმენდად შერჩეული იქნა გამდიდრების ფლოტაციური მეთოდი, რაც განაპირობა შემდეგმა: 1) ნავთობი და ნავთობპროდუქტები ჰიდროფობურ ნივთიერებებს წარმოადგენენ და ადვილად ექვემდებარებიან ფლოტაციას; 2) მათი სიმკვრივე მნიშვნელოვნად მცირეა წყლის სიმკვრივესთან შედარებით, რაც აგრეთვე ხელს უწყობს ფლოტაციურ გაყოფას სისტემისა: ნავთობი-წყალი, ნავთობი-ნიადაგი; 3) პერლიტის სორბენტის მოცულობითი წონა (50-250) კგ/მ³.



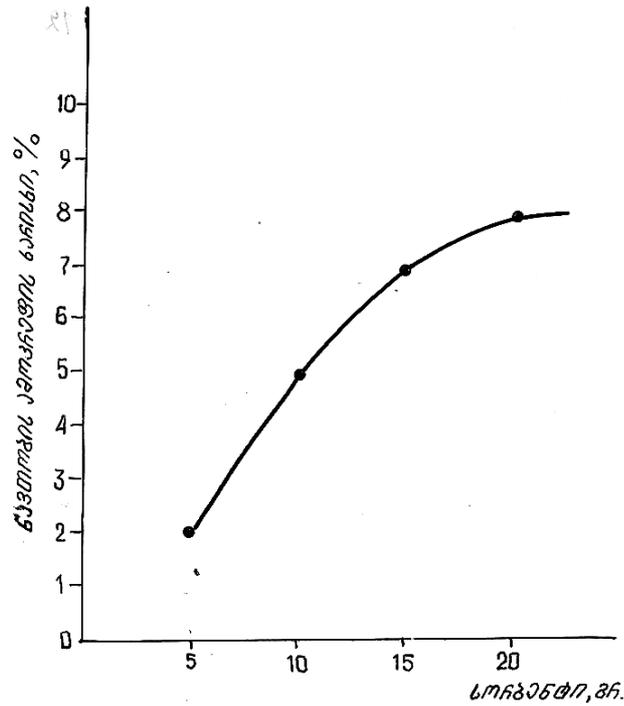
ნახ.2. წყლის ზედაპირზე მცურავი ნავთობის ამოღება პერლიტის ჰიდროფობური სორბენტით: 1 – კონტაქტირების დრო 15 წთ.; 2 – კონტაქტირების დრო 30 წთ.

ნავთობშთანთქმავი სორბენტის გამოყენების ტექნოლოგია ითვალისწინებს ნავთობით დაბინძურებული ნიადაგის ზედაპირზე სორბენტის განთავსებას, სორბენტის გაჟღენთვას ნავთობით და ნავთობით გაჟღენთილი მასის გადატანას საფლოტაციო აპარატში. ნიადაგის გაწმენდის ხარისხის დასადგენად ნარჩენი ნავთობი განისაზღვრება ქიმიური (ჰექსანით გამოწვილვა) და სპექტროფოტომეტრული მეთოდებით.

ექსპერიმენტისთვის შერჩეულ იქნა ნიადაგის სხვადასხვა ტიპი (შავმიწა, სილა-ქვიშრობი და თიხანარევი), რომელთა დეტალური კვლევა ჩავატარეთ ანალიზის კომპლექსური მეთოდებით. გამოყენებული იქნა სამგორისა და ნინოწმინდის საბადოების ნავთობი.

ჩატარებული ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგენილია სორბენტის რაოდენობა, რომელიც საჭიროა სხვადასხვა ხარისხით დაბინძურებული ნიადაგიდან ნავთობის ამოსაკრეფად და იგი საშუალოდ ნიადაგის 10-15%-ს შეადგენს. სორბენტის რაოდენობის

შემდგომი ზრდა უმნიშვნელოდ ზრდის ამოკრეფილი ნავთობის რაოდენობას, რომელიც 65-70%-ს შეადგენს (ნახ.3).

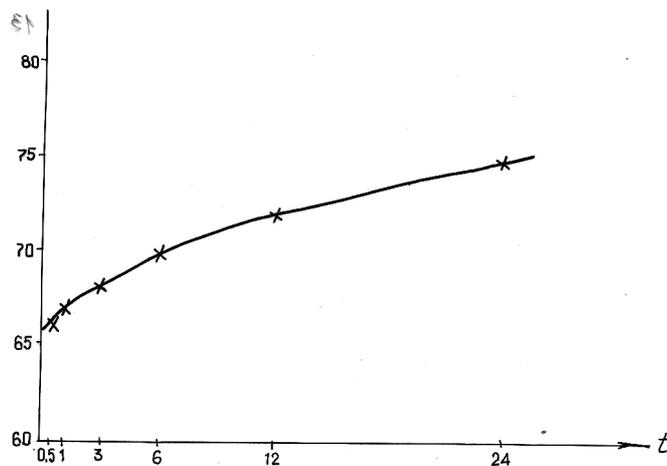


ნახ. 3. ნავთობის ამოკრეფის ხარისხის დამოკიდებულება სორბენტის რაოდენობისაგან

სორბენტზე ნავთობის აღსორბციის კინეტიკის შესწავლისას ნაჩვენებია, რომ ნიადაგში დაღვრილი ნავთობის სორბენტთან კონტაქტირებისას 30 წთ. საკმარისია 66% ნავთობის ამოკრეფისათვის. კონტაქტირების დროის გაზრდა უმნიშვნელოდ ცვლის ამოკრეფილი ნავთობის რაოდენობას: მხოლოდ 24 და 48 საათიანი კონტაქტირებისას შეინიშნება მისი გაზრდა 75-77%-მდე (ნახ.4). ეს იმაზე მიუთითებს, რომ სორბენტზე დასაწყისშივე ხდება ნიადაგში დაღვრილი ნავთობის სორბირება, შემდეგ პროცესი ნელდება, ფორებში შეღწეული ნავთობის ამოკრეფა საკმაოდ ნელა მიმდინარეობს.

ნავთობისაგან ნიადაგის გაწმენდისას გათვალისწინებულია ნიადაგის სტრუქტურისა და შედგენილობის გავლენა. მაშინ როცა ყავისფერი ნიადაგიდან ფლოტაციური მეთოდით ამოკრეფილი ნავთობის რაოდენობა დაახლოებით 70%-ს შეადგენს, ზღვის სანაპიროს სილაქვიშრობიანი ნიადაგიდან ნავთობის ამოკრეფის ხარისხი 90-93%-ია, ხოლო თიხა ნიადაგების შემთხვევაში გაწმენდის ფლოტაციური მეთოდის გამოყენება არაეფექტურია.

რაც უფრო მცირე დროა გასული ნავთობის ნიადაგში დაღვრიდან, მით მაღალია გაწმენდის ხარისხი.



ნახ.4. პერლიტის სორბენტზე ნავთობის აღსორბციის კინეტიკა

ამრიგად, ადგილობრივი ნედლეულის – ფარავანის პერლიტის ბაზაზე მიღებულია ჰიდროფობურ-ოლეოფილური თვისებების მქონე სორბენტი, რომელიც წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც წყლის ზედაპირზე მცურავი, ისე წყალში დისპერგირებული და ნიადაგში დაღვრილი ნავთობის შესაგროვებლად. აღსანიშნავია, რომ ნავთობმშთანთქავი სორბენტის მისაღებად საჭიროა საწარმოო პირობებში პერლიტის გაფუებას დაემატოს თერმოქიმიური მოდიფიცირების კვანძი.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Гаджиев-Шенгелия М.К., Папава Г.Ш., Брегвадзе И.З. К вопросу о проблеме очистки водоемов, рек, морей и океанов от нефти и нефтепродуктов. – *Georgian Engineering News*, 2007, №2.
2. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тб.: Мецниереба, 1983, 266 с.
3. Жукова А.Э. Новые подходы к решению экологических проблем утилизации и дезактивации органических веществ. – Ученые записки Таврического национального университета, 1981, т.14(53), №1.
4. Самхарадзе Н.Я., Чохонелидзе М.И. и др. Перспективы расширения сырьевой базы и увеличение добычи перлитов в Грузии. – *Горный журнал*, 2004, №4, с.78-80.
5. Пилипенко А.Г., Пашенко А.А., Тарасевич Ю.И., Крупа А.А. – *Химия и технология воды*, 1981, т.3, №3.
6. Ксенофонов Б.С. Очистка воды и почв флотацией. М., О.О.О. Мирпресс, Новые технологии, 2004.

ВОЗМОЖНОСТЬ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ ОБЪЕКТОВ СОРБЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Л.В.Махарадзе, К.К.Хачатурян, М.О.Брокишвили

ТГУ Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе

РЕЗЮМЕ

Путем термохимического модифицирования перлита месторождения Паравани получен сорбент, проявляющий гидрофобно-олеофильные свойства.

Установлено, что он характеризуется высокой нефтеемкостью и удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к собирающим нефть сорбентам.

Показано, что полученный нефтепоглощающий сорбент может быть с успехом использован для очистки поверхности воды и почв от разлитой нефти.

THE FACILITIES OBTAINED ON BASIS OF LOCAL RAW MATERIALS FOR CLEANING OIL-CONTAMINATED OBJECTS USING SORBENTS

L.Makharadze, K.Khachaturian, M.Brokishvili

TSU Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

SUMMARY

Accordance to the thermochemical modifiers of local raw materials – Paravan Perlite had been obtained the Sorbent which is characterized by Hydrophobi-Oleophilic nature.

It is established that it is characterized by high oil capacity and quite meets to the basis requirements, which is required from the oil-collecting Sorbent.

It is shown that the obtained Sorbent having oil engulf capacities can be successfully used to collect the spilled oil as well as floating on the surface of the water, also in the water in a dispergation form and in the soil.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЛИТОВОГО И ДИАТОМИТОВОГО ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ

К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, М.О.Брокишвили

*ТГУ Кавказский институт минерального сырья им.А.Твалчрелидзе
Тбилиси, Грузия, tcimr@internet.ge*

При хроматографическом анализе, как известно, сложность идентификации многокомпонентных смесей, в частности, бензиновых фракций, обусловлена различными обстоятельствами: взаимным перекрыванием зон индивидуальных компонентов; отсутствием полного набора эталонных веществ, которые могут присутствовать в анализируемой смеси, а также различным строением молекул компонентов смеси, принадлежностью их к различным гомологическим рядам и др. Тем не менее несомненно, что качественный газо-хроматографический метод анализа уникален.

Применение газовой хроматографии для исследования нефтей способствовало поиску адсорбентов, позволяющих анализировать их углеводородные компоненты. В настоящее время этим методом может быть установлен практически полный индивидуальный состав бензина, выкипающего до 150⁰С, и ароматической фракции до 200⁰С. Возможно также определение группового состава бензина /1/.

Хроматографическому анализу легких бензинов как на насадочных, так и на капиллярных колонках посвящено достаточно много работ; в качестве неподвижных фаз использованы: сквалан, октадецен-1, фталаты, вакуумная смазка и др. /2/. Идентифицирование компонентов проведено на основании значений индексов удерживания углеводородов, а это – наиболее сложная и трудоемкая часть этого метода анализа бензинов /2, 3/.

Целью данной работы являлось установление возможности использования вспученного перлита и диатомита с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) для разделения компонентов некоторых легких фракций нефти и определения их индивидуального состава.

Хроматографические исследования проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности. Длина насадочной колонки составляла 2 м, а также – 80 см, внутренний диаметр 3 мм, температура нагрева колонки 50-100⁰С; скорость газа-носителя (гелия) 30 и 40 мл/мин; зернение твердого носителя 0,25÷0,4 и 0,4÷1,0 мм.

В качестве объектов изучения были взяты отдельные легкие нефтяные фракции некоторых месторождений Грузии:

- фракция до 100 и 170⁰С норийской нефти;
- фракция до 100 и 100-150⁰С сацхенисской нефти;
- фракция 50-150⁰С самгорской нефти.

В качестве твердого носителя были использованы:

1. Перлит месторождения Паравани (Грузия), который по данным рентгеноструктурного анализа представлен, в основном, аморфной фазой с незначительным количеством примесей α -кристобалита, кварца, полевого шпата и имеет следующий химический состав (% вес.): SiO₂ – 71,80; Al₂O₃ – 14,30; Fe₂O₃ – 0,50; FeO – 0,44; TiO₂ – 0,11; P₂O₅ – 0,08; MnO – 0,14; CaO – 0,79; MgO – 0,24; Na₂O – 3,66; K₂O – 4,40.

2. Термохимически модифицированный диатомит месторождения Кисатиби (Грузия), который представлен аморфной фазой; содержание в нем оксидов железа и алюминия составляет (% вес.): Fe₂O₃ – 0,03 и Al₂O₃ – 0,18 /4/.

Основываясь на результаты ранее проведенного нами хроматографического исследования, на гранулы вспученного перлита была нанесена неподвижная жидкая фаза полидиметилсилоксан ПМС-200 в количестве 15% от его веса (это – оптимальная степень пропитки), а на гранулы термохимически модифицированного диатомита (ДПК-650) была нанесена НЖФ Карбовакс 400 с оптимальной степенью пропитки 10%.

На рис.1-3 представлены полученные при температуре 60⁰С и скорости газа-носителя 30 мл/мин. хроматограммы фракций нефтей, где зафиксированы не только ярко выраженные пики: разделение многих пиков только намечается, а в некоторых случаях наблюдается лишь небольшая задержка на доли секунды пера самописца.

Идентифицирование компонентов проведено на основании предварительно определенных нами значений времен удерживания C₅-C₁₀ n-парафиновых и C₆-C₉ ароматических углеводородов; для каждого из них вычислены величины удельных удерживаемых объемов (V_g, мл/г), которые представлены в таблицах 1 и 2.

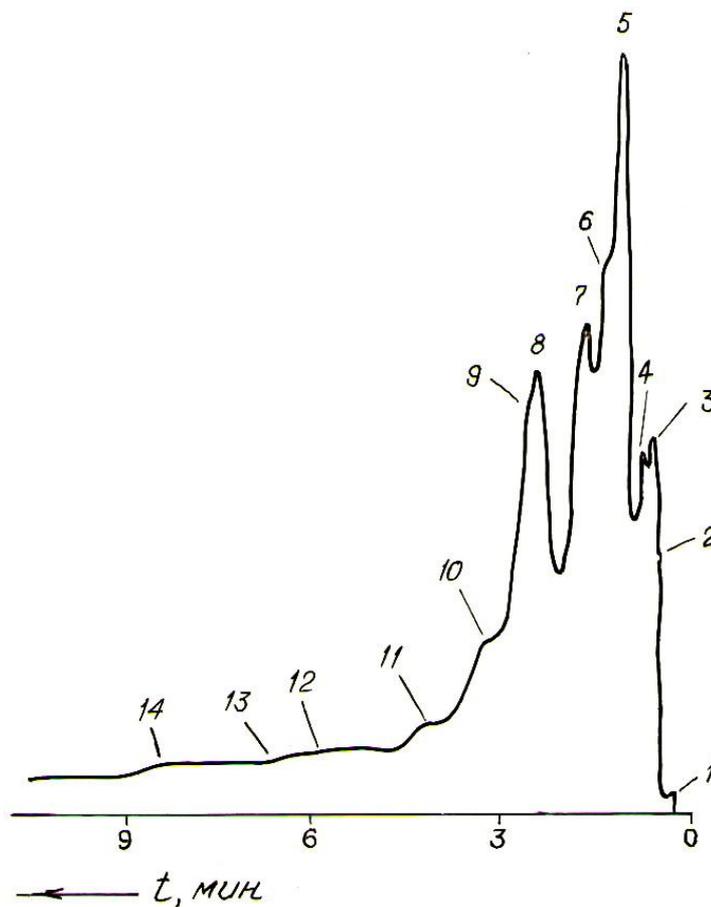


Рис.1. Хроматограмма фракции, выкипающей до 100⁰С, нефти месторождения Норю на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%): 1 – n-пентан; 3 – n-гексан + n-гексен-1; 5 – бензол + толуол; 6 – n-гептан; 10 – n-октан; 12 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 13 – о-ксилол; 14 – n-нонан + кумол; остальные пики не идентифицированы; температура колонки t=60⁰С; скорость газа-носителя v=30 мл/мин.

Следует отметить, что из-за отсутствия многих эталонных индивидуальных веществ идентифицировать все компоненты не удалось. Так, для фракции, выкипающей до 100⁰С, норийской нефти при использовании в качестве твердого носителя вспученного перлита из зафиксированных 14 хроматографических пиков идентифицированы только 8 (рис.1); для фракции, выкипающей до 100 и в интервале 100-150⁰С, сацхенисской нефти из 14 и 20

пиков идентифицированы соответственно 9 и 10 (рис.2), а для фракции, выкипающей в интервале 50-150⁰С, самгорской нефти из 12 пиков идентифицированы только 7 (рис.3).

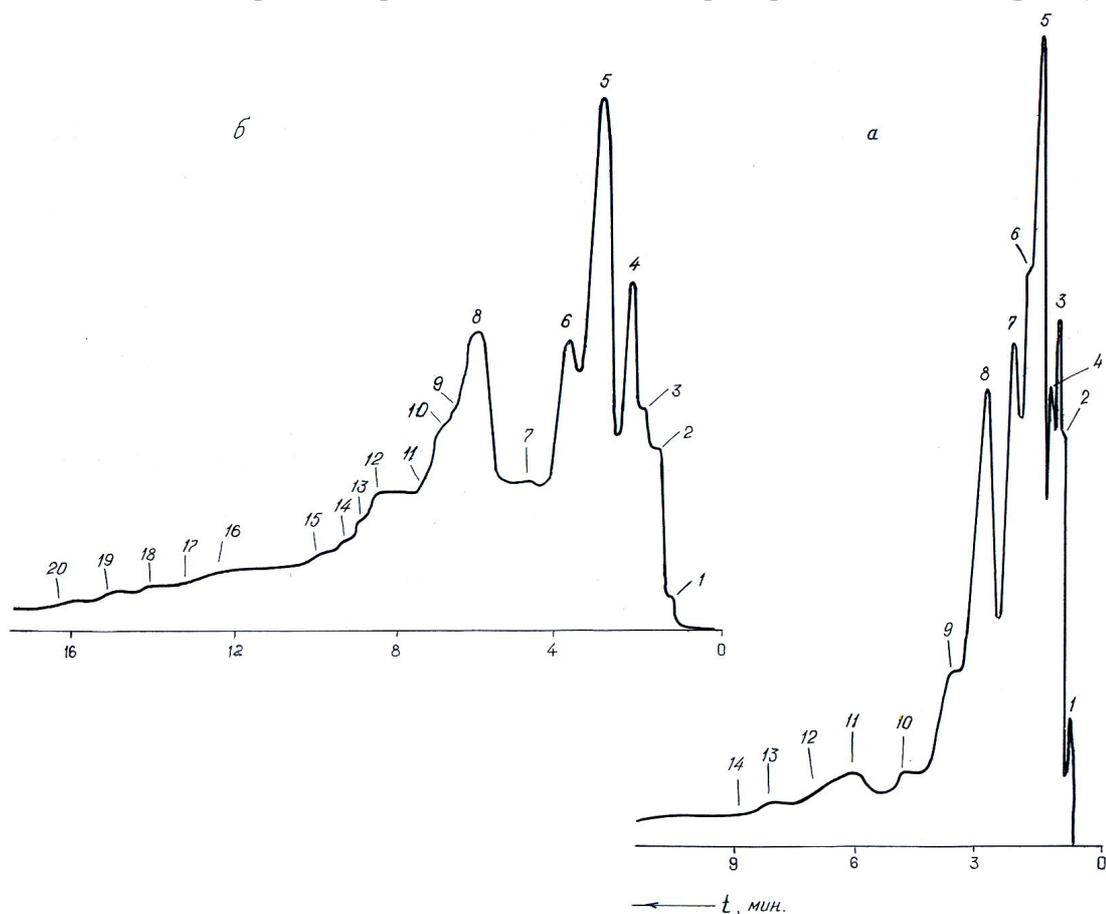


Рис.2. Хроматограммы фракций, выкипающих до 100 (а) и в интервале 100-150⁰С (б), нефти месторождения Сацхениси на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%): а) 1 – н-пентан; 3 – н-гексан +н-гексен -1; 5 – бензол + толуол; 6 – н-гептан; 9 – н-октан; 11 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 12 – о-ксилол; 13 – н-нонан; 14 – кумол; остальные пики не идентифицированы; б) 1 – н-гексан +н-гексен-1; 2 – бензол + толуол; 3 – н-гептан; 6 – н-октан; 8 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 10 – о-ксилол; 12 – н-нонан; 13 – кумол; 16 – мезитилен; 19 – псевдокумол; остальные пики не идентифицированы; температура колонки $t=60^{\circ}\text{C}$; скорость газ-носителя $v=30$ мл/мин.

Предварительное хроматографическое исследование вспученного перлита с нанесенной НЖФ ПМС-200 и диатомита ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 показало, что компоненты вымываются из заполненной этими твердыми носителями колонки по мере увеличения температуры их кипения; так как температуры кипения многих нефтяных соединений, входящих в состав легких нефтяных фракций, совпадают с таковыми для насыщенных и ароматических углеводородов, то, по всей видимости, они также вымываются вместе с идентифицированными компонентами.

Сравнивая попарно хроматограммы фракций, выкипающих до 100⁰С, норийской и сацхенисской нефтей, а также хроматограммы фракций, выкипающих до 150⁰С, сацхенисской и самгорской нефтей, можно отметить, что между ними наблюдается некоторое сходство; к тому же на всех хроматограммах очень четко фиксируются два пика

неидентифицированных компонентов, время выхода которых составляет приблизительно 2,15 и 3 минуты.

Повышение температуры хроматографической колонки до 80 и 100⁰С сокращает время анализа фракций, однако при этом заметно уменьшается и количество фиксируемых пиков.

Исходя из полученных результатов, хроматографическое изучение с использованием вспученного перлита следует проводить при оптимальной температуре нагрева колонки 60⁰С, а с использованием термохимически модифицированного диатомита – при температуре 50⁰С, при которых происходит сравнительно лучшее разделение компонентов нефтяных фракций.

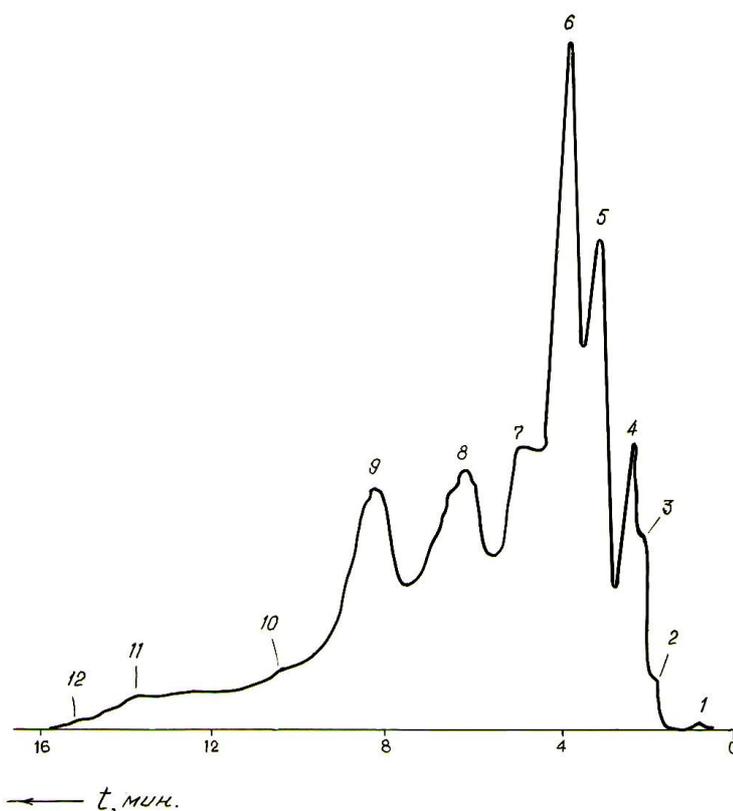


Рис.3. Хроматограмма фракции, выкипающей в интервале 50 – 150⁰С, нефти месторождения Самгори на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%):

1 – н-пентан; 2 – бензол + толуол; 3 – н-гептан; 6 – н-октан; 8 – этилбензол + м-, п- и о-ксилолы; 9 – н-нонан; 11 – псевдокумол; остальные пики не идентифицированы; температура колонки $t=60^{\circ}\text{C}$; скорость газа-носителя $v=30$ мл/мин.

Из исследованных фракций особо отличается фракция, выкипающая до 170⁰С, норийской нефти, на хроматограмме которой появляется всего один пик с длинным хвостом неразделенных соединений. Предполагалось, что повышение температуры колонки будет способствовать появлению на хроматограмме пиков компонентов. Однако, проведенное программирование температуры в линейном режиме в диапазоне (60-180)⁰С со скоростью подъема температуры 4 град/мин. не дало никаких результатов, по-видимому, из-за того, что эта фракция – головная.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы (V_g , мл/г) C_6 – C_{10} н-парафиновых и C_6 – C_9 ароматических углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%); температура колонки $t=60^{\circ}C$; скорость газа-носителя $v=30$ мл/мин.

Компоненты	Температура кипения, $^{\circ}C$	Исправленное время удерживания t_R , мин.	Удельный удерживаемый объем V_g , мл/г
н-Гексен-1	63,49	1,12	22,13
н- Гексан	68,74	1,12	22,13
н-Гептан	98,43	1,97	38,93
н-Октан	125,70	4,00	79,04
н-Нонан	150,80	8,55	168,94
н-Декан	174,10	18,50	365,54
Бензол	80,10	1,52	30,03
Толуол	110,63	1,52	30,03
Этилбензол	136,19	5,80	114,60
Кумол	152,39	9,10	179,81
Мезитилен	164,72	12,80	252,92
Псевдокумол	169,35	15,47	305,67
м-Ксилол	139,10	6,20	122,51
п-Ксилол	138,35	6,30	124,48
о-Ксилол	144,41	7,28	143,85

Как известно, разделение близкокипящих органических соединений является одной из наиболее сложных проблем газовой хроматографии. Одной из трудноразделяемых смесей является смесь изомеров ксилола, для разделения которой предложены различные органические производные глинистых минералов /5. 6/.

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы (V_g , мл/г) отдельных компонентов на термохимически модифицированном диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10% при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя $v=40$ мл/мин

Компоненты	Температура колонки, $^{\circ}C$		
	50	60	70
	Удельный удерживаемый объем V_g , мл/г		
н-Гексан	11,7	9,0	8,7
н-Гептан	22,9	15,6	13,7
н-Октан	51,5	32,8	25,6
н-Нонан	122,7	74,4	53,6
н-Декан	314,7	175,2	120,7
Бензол	33,1	23,9	19,3
Толуол	33,1	23,9	19,3
Этилбензол	149,3	94,9	66,8
Кумол	246,8	151,3	104,4
Псевдокумол	464,5	275,2	184,1
о-Ксилол	217,7	134,1	-

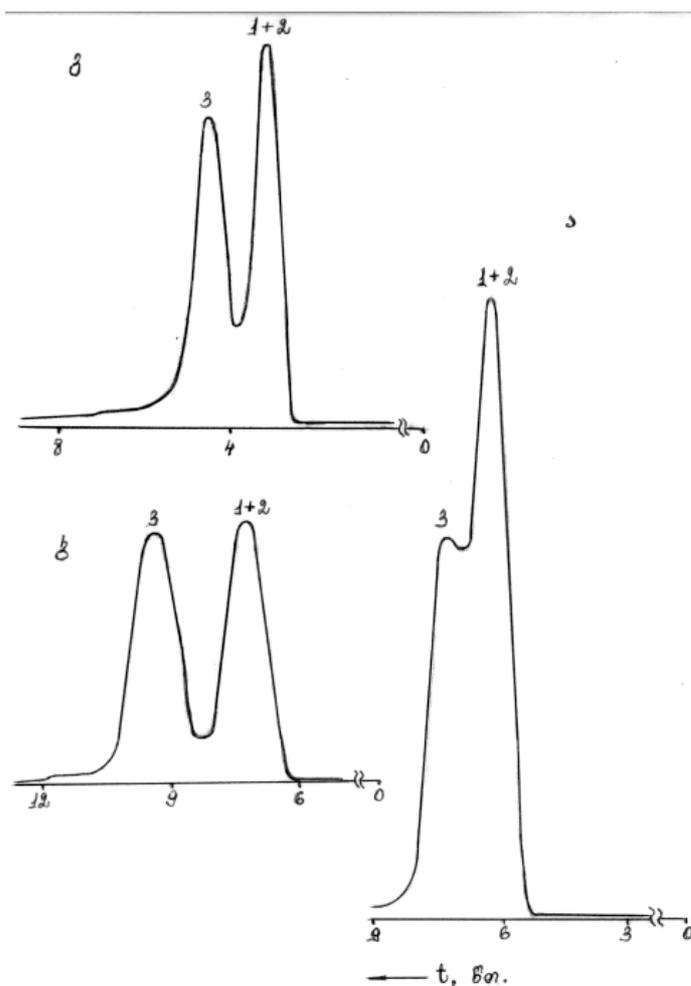


Рис.4. Хроматограммы разделения смеси о-, м- и п-изомеров ксилола на диатомите ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки:
 а) 5% ($t=60^{\circ}\text{C}$); б) 10% ($t=45^{\circ}\text{C}$);
 в) 15% ($t=60^{\circ}\text{C}$);
 1 – м-ксилол; 2 – п-ксилол; 3 – о-ксилол; скорость газа-носителя $v = 40$ мл/мин.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что при температуре хроматографической колонки 60°C , а также 70 и 80°C , на термохимически обработанном образце диатомита ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 в количестве 5% уже наблюдается слабое разделение о-, м- и п-изомеров ксилола; степень их разделения Ψ после нанесения 10% НЖФ составляет $0,62$ при температуре 30°C , правда на хроматограмме появляются всего два пика, так как м- и п-ксилолы выходят одним пиком, не разделяясь. Хорошее разделение этой смеси ($\Psi=0,82$) с

симметричными пиками имеет место при 45°C ; с повышением температуры до 60°C качество разделения ухудшается, но при этом форма пиков остается симметричной; увеличение количества нанесенной на диатомит НЖФ Карбовакс 400 до 15% практически не меняет картину разделения (рис.4).

Хорошее разделение смеси изомеров ксилола наблюдается также на диатомите ДПК-650 при температуре 40°C после нанесения НЖФ 1,2,3-Три(β-цианэтокси)пропан со степенью пропитки 10%. Примечательно, что по качеству разделения этой смеси, коэффициент разделения которой $\Psi=0,90$, этот образец несколько даже превосходит ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400.

В заключение следует отметить, что вспученный перлит с нанесенной НЖФ ПМС-200 в количестве 15%, а также термохимически модифицированный диатомит ДПК-650 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10%, могут быть использованы для хроматографического исследования отдельных легких фракций нефти. Важным

результатом проведенного нами исследования является получение разделения смеси изомеров ксилола.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973, 256 с.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, 376 с.
3. Лулова Н.И., Тарасов А.И., Федосова А.К., Квасова В.А., Леонтьева С.А. – В кн.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов и адсорбентов. М.: Химия, 1967, с.18-31.
4. Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я., Махарадзе Л.В. Термохимическое модифицирование диатомита для получения инертного носителя. – Изв. АН Грузии, сер. хим., 1994/95, т.20/21, № 1-4, с.122-125.
5. Бондаренко С.В., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И. Влияние модифицирования органическими катионами слоистых силикатов на их адсорбционные и разделительные свойства. – Укр.хим.ж., 1980, т.46, № 4, с.370-377.
6. Тарасевич Ю.И. и др. Хроматографические свойства цетилпиридиниевого монтмориллонита, полученного на основе его Cs-формы. – Укр.хим.ж., 1989, т.55, № 7, с.686-691.

ნავთობის მსუბუქი ფრაქციების ქრომატოგრაფიული კვლევა პერლიტური და დიატომიტური მყარი სარჩულების გამოყენებით

კ.ხაჩატურიანი, ლ.მახარაძე, მ.ბროკიშვილი

თსუ კავკასიის ალექსანდრე თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ჩატარებულია გაფუებული პერლიტის, დაფენილი უძრავი თხევადი ფაზით პოლიდიმეთილსილოქსანი (პმს)-200, და თერმოქიმიურად მოდიფიცირებული დიატომიტის, დაფენილი უთფ-ით კარბოვაქსი 400, ქრომატოგრაფიული კვლევა. დადგენილია მათი გამოყენების შესაძლებლობა საქართველოს ნავთობის საბადოების (ნორიო, საცხენისი, სამგორი) მსუბუქი ფრაქციების კომპონენტებად დასაყოფად და ამ ფრაქციების ინდივიდუალური შედგენილობის განსასაზღვრავად. ნაჩვენებია, რომ უკეთესი დაყოფა დიატომიტზე და პერლიტზე შეინიშნება შესაბამისად 50 და 60°C ტემპერატურაზე.

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS FOR OIL LIGHT FRACTIONS USING PERLITIC AND DIATOMITIC SOLID LINING

K.Khachaturian, L.Makharadze, M.Brokishvili

TSU Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

SUMMARY

The chromatographic study has been carried out on swelled perlite with plating immovable liquid phase Polydimethylsiloxane (PMS)-200 and thermochemical modified diatomite, ILP Carbowax 400. It is established that they can be used for dividing Georgian oil deposits such as Norio, Satskhenisi, Samgori in to the light fractions components and to determine the individual composition of these fractions. It is shown that better fractionation is noticed on the temperature 50 and 60°C.

ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმების როლი საქართველოს შავი ზღვის წყლების ბუნებრივი ორბანული ნაერთების დაზღაფი

ნ.ს.ბუაჩიძე, მ.კ.მჭედლიშვილი, ხ.ჩიქვილაძე, ლ.ნ.ინწკირველი, გ.პ.კუჭავა, ლ.უ.შავლიაშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ჰიდრომეტეოროლოგიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო [e.mail:ecohydmnet@yahoo.com](mailto:ecohydmnet@yahoo.com)

ქბათუმისა და ფოთის რეგიონებში შესწავლილია შავი ზღვის სანაპირო ზოლის წყლების ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების დინამიკა, მათი წყალში ხსნადობის კორელაცია ბუნებრივ რადიაციასთან კავშირში; წყლებში ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმების იდენტიფიკაციისა და გამოყოფის მეთოდები, მოდელური ექსპერიმენტების პირობებში კი მაზუთის ბიოდესტრუქციის დინამიკა ინფრაწითელი სპექტროფოტომეტრული მეთოდის გამოყენებით.

საკვლევ რეგიონში, სადაც მთელი დატვირთვით ფუნქციონირებს ქბათუმისა და ფოთის პორტები, ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხანა, ბათუმისა და სუფსის ნავთობსადენების ტერმინალები და შესაბამისად ადგილი აქვს გემების ნავთობპროდუქტებით ინტენსიურ რეჟიმში ჩატვირთვას, პირველყოვლისა კვლევის ამოცანად დაისახა სანაპირო ზოლის წყლების ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების ხარისხის დადგენა.

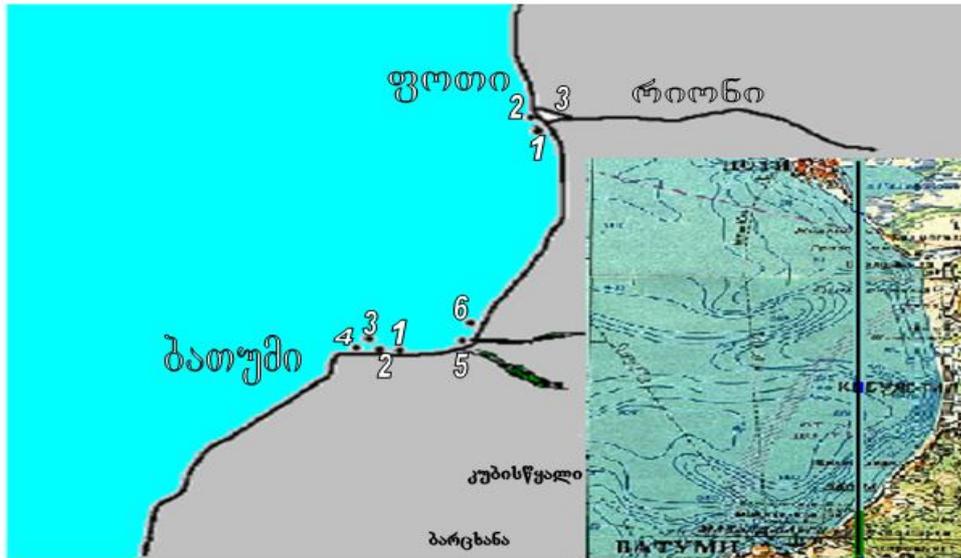
საანალიზო ნიმუშების აღების წერტილები მოცემულია სურ.1-ზე, ხოლო მათში ნავთობპროდუქტების საშუალო წლიური შემცველობები გრაფიკებზე 1 და 2. მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ბათუმის აკვატორიაში აღინიშნება ნავთობპროდუქტების არა მარტო არსებობა, არამედ მათი ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციაზე (ზდკ-0,05მგ/ლ) უფრო მაღალი შემცველობაც კი (1-19ზდკ).

ზედაპირულ წყლებში ყველაზე მეტად დაჭუჭყიანებული წერტილები გამოვლინდა ნავ-სადგურთან (4), მდინარეების - ბარცხანასა და კუბისწყლის შესართავებთან (5, 6) (სურ.1). აღნიშნულ წერტილებში, მაღალი იყო ნავთობპროდუქტების შემცველობა წყლის სიღრმეშიც (1-17ზდკ). ეს ძირითადად გამოწვეული იყო პორტის მუშაობით, აგრეთვე ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნისა და ცენტრალური გადასადენი ნავთობბაზიდან ჩამდინარე წყლებით, რომლებსაც ზემოთ აღნიშნული საწარმოებიდან სისტემატურად უშვებენ ზღვაში.

პუნქტებში 1 (ქალაქის პლაჟი), 2 და 3 (ნაპირიდან 2000 მ დაცილება) გაჭუჭყიანების ხარისხი რამდენადმე დაბალია სხვა წერტილებთან შედარებით. ნავთობპროდუქტების ყველაზე დაბალი კონცენტრაციები, როგორც წყლის ზედაპირზე, ასევე სიღრმეში დაფიქსირდა დაკვირვების 1 და 2 წერტილებში (1-4ზდკ).

როგორც გრაფიკ 1-დან ჩანს, ზღვის წყალში ნავთობპროდუქტების შემცველობა სეზონურ ხასიათს ატარებს: ივლის-სექტემბერში მაქსიმალურია (4-19ზდკ), ხოლო წლის ცივ თვეებში მინიმალური (1-5 ზდკ). გაჭუჭყიანების ხარისხი ზღვის წყლის ზედაპირულ შრეებში 1-4 ზდკ-ით აჭარბებს იმავე მაჩვენებელს წყლის სიღრმეში. ნავთობპროდუქტების შემცველობის სეზონური ცვალებადობა გამოწვეული უნდა იყოს შემდეგი ფაქტორებით:

1. ზღვის წყალში მთელი რიგი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების არსებობით, რის შედეგადაც წლის თბილ პერიოდში, როდესაც ბუნებრივი რადიაცია მაღალია, ნავთობის არომატული ჯგუფის ნახშირწყალბადების თვისება შთანთქონ ულტრაიისფერი გამოსხივების გრძელი დიაპაზონის ტალღები, იწვევს მათ ქიმიურ გააქტიურებას და შესაბამისად ხსნადობას, დაჟანგული პოლარული ნაერთების შექმნის გზით.
2. მადესტრუქტირებელი მიკროორგანიზმების აქტიური პერიოდით, რომელიც გამოკვეთილად ახასიათებს მათ წლის თბილ პერიოდში.

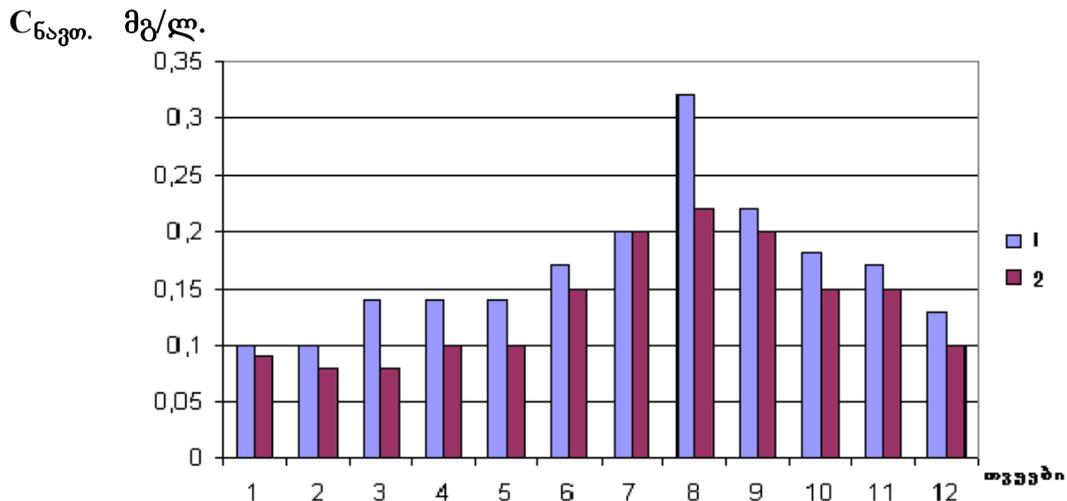


სურ.№1 საანალიზო ნიმუშების ადების წერტილები ქ.ბათუმისაკვატორიაში:

1. ქალაქის პლაჟი,
2. ქალაქის პლაჟი 1,75კმ,
3. ქალაქის პლაჟი 2,15კმ,
4. ნავსადგური,
5. მდ.ბარცხანისშესართავი,
6. მდ.კუბისწყალის შესართავი

საანალიზო ნიმუშების ადების წერტილები ქ.ფოთის აკვატორიაში:

1. მდ.რიონის შესართავი(I),
2. მდ.რიონის შესართავი(II),
3. ნავსადგური

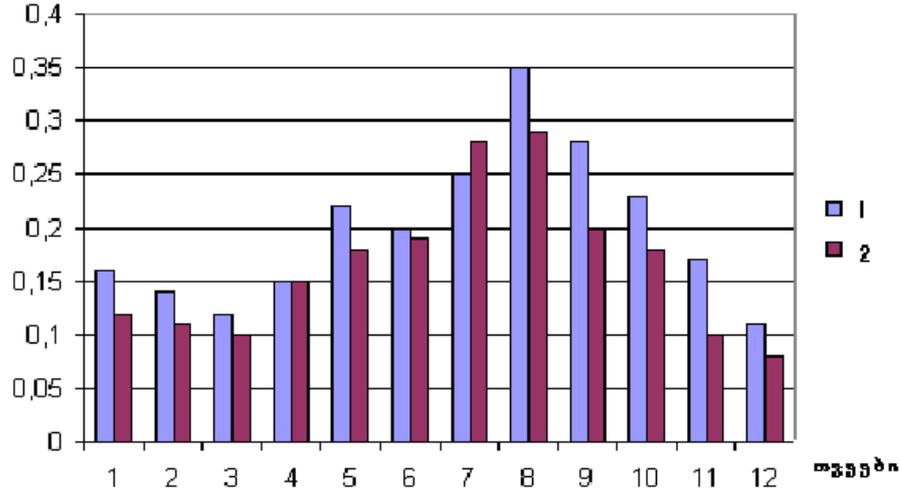


გრაფიკი 1. ნავთობპროდუქტების შემცველობა ქ.ბათუმისაკვატორიაში.

1. წყლის ზედაპირი; 2.სიღრმე

უნდა აღინიშნოს ის ფაქტიც, რომ ანალოგიური სურათი მივიღეთ ფოთის აკვატორიის პირობებშიც (გრაფიკი 2).

C_{ნაგო.} მგ/ლ



გრაფიკი 2. ნავთობპროდუქტების შემცველობა ქ. ფოთის აკვატორიაში
1. წყლის ზედაპირი; 2. სიღრმე

კვლევის შემდგომ ეტაპზე ჩავატარეთ იდენტიფიკაცია ყველაზე აქტიური მიკროორგანიზმების შტამის გამოსავლენად ნავთობპროდუქტების მიმართ და შევისწავლეთ მათი ზრდის უნარი ნავთობის ზოგიერთ ფრაქციაზე.

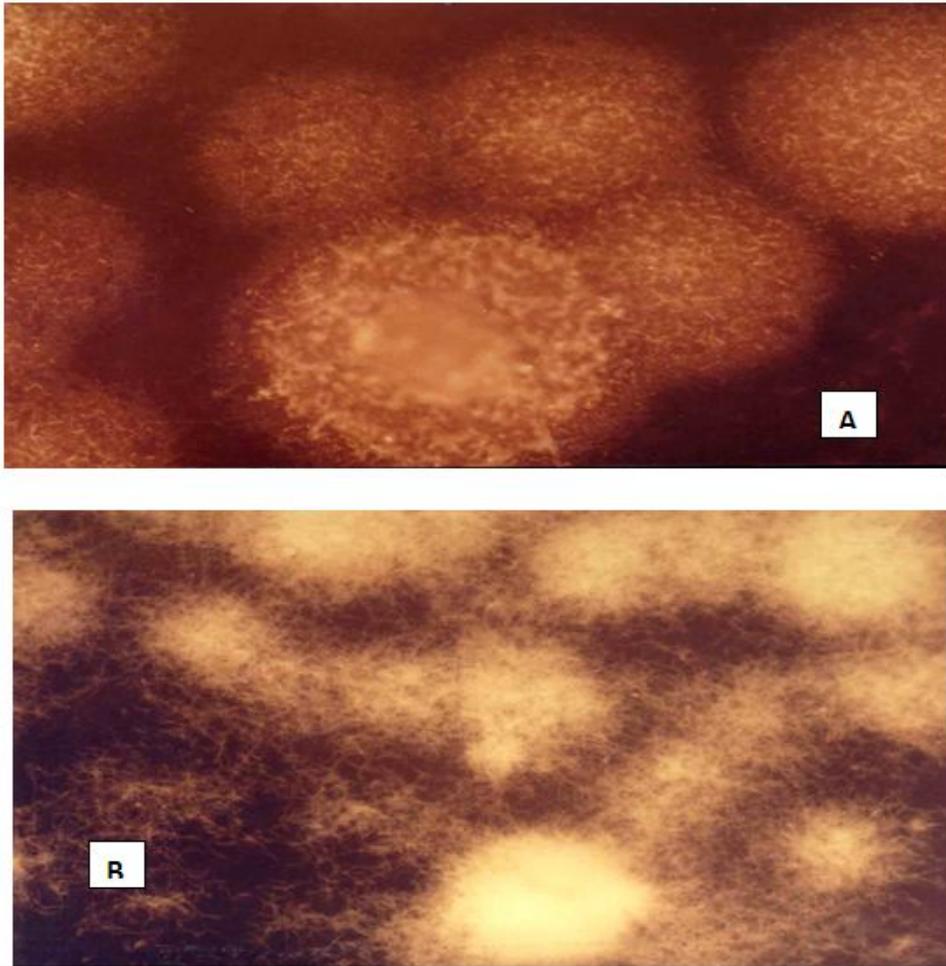
გამოყოფილი ნავთობდესტრუქტორების 10 შტამის ზრდის ტენდენციის შესწავლის შედეგები სამი ტიპის ნავთობპროდუქტიან მინერალურ თხევად არეზე (მაზუთი, ტეტრადეკანი - C₁₄ H₃₀, ნელლი ნავთობი "თენგიზის" საბადოდან) მოცემულია ცხრ.1-ში, სადაც "+"-ით აღნიშნულია ზრდის არსებობა, ხოლო "-"-ით ზრდის არ არსებობა (მოცემულ საკვებ არეზე).

ცხრილი 1. ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმების ზრდის ტენდენცია სხვადასხვა ტიპის ნახშირწყალბადიან თხევად საკვებ არეზე

ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმი	სახეობა	მაზუთი	ტეტრადეკანი C ₁₄ H ₃₀	ნელლინავთობი
გვარი -Pseudomonas	I	+	+	-
	II	+	+	-
	III	+	+	-
	IV	+	+	-
	V	+	-	+
გვარი -Bacterium	I	-	+	-
	II	+	-	+
	III	+	-	-
გვარი -Bacillus	I	+	+	+
კლასი - Micromycetes	I	+	+	+

მოცემული ცხრილიდან ჩანს, რომ გამოყოფილი ნავთობდესტრუქტორები კარგად ვითარდებიან მაზუთიან მინერალურ საკვებ არეზე - 90% (9 შტამი), შედარებით ნაკლებად ტეტრადეკანიან მინერალურ საკვებ არეზე - 70% (7 შტამი), მცირედ კი ნელ ნავთობიან მინერალურ საკვებ არეზე - 40% (4 შტამი). გამოყოფილი ნავთობდესტრუქტორებიდან სამივე სახის საკვებ არეზე განვითარდა 2 შტამი. მათგან ერთ-ერთი, კერძოდ, ზღვის

მიკრომიცეტი(სურ.2) გამოყენებულ იქნა ჩვენს მიერ ნავთობპროდუქტების ბიოდეგრადაციის დინამიკის შესწავლის პროცესში (მოდელური ექსპერიმენტი).



სურ. 2. სამივე სახის საკვებ არეზე განვითარებული ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმი (გვ. Bacillus)კულტივირების საწყის(A) და გვიანდელ(B) ეტაპებზე

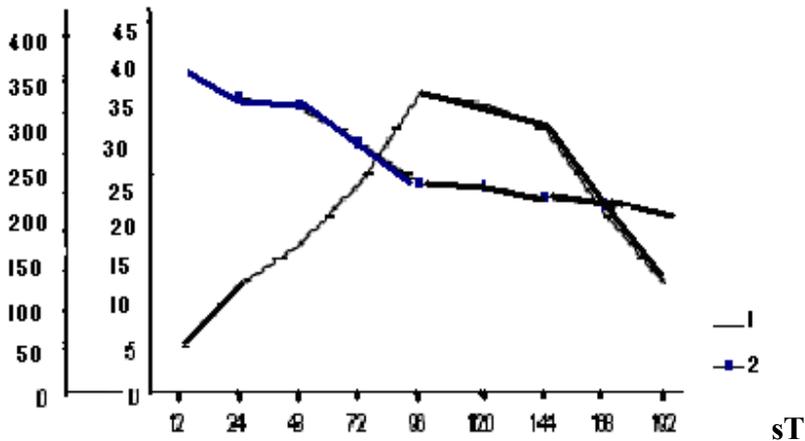
წყალში არსებული ამა თუ იმ ნავთობპროდუქტებთან მიკროორგანიზმების ადაპტაციის უნარის გათვალისწინებით, რაც გამოიხატება იმაში, რომ გამოყოფილი ნავთობდესტრუქტორების 90% ვითარდება მაზუთიან საკვებ არეზე, შეიძლება ვთქვათ, რომ ზღვის წყალში ნავთობპროდუქტებით დაბინძურების პირობებში მნიშვნელოვანი როლი ენიჭებათ ნავთობის მძიმე ფრაქციებს, რომელთა ბიოდეგრადაცია აქტიურად მიმდინარეობს წლის თბილ პერიოდში.აქედან გამომდინარე, შავი ზღვის საქართველოს სანაპირო ზოლში ბიოდეტრუქციის როლის შეფასებისათვის თვითგაწმენდის პროცესებში შევისწავლეთ “თენგიზის” ნედლი ნავთობიდან მიღებული მაზუთის ფრაქციის ბიოდეტრუქცია ფოთის აკვატორიიდან გამოყოფილი ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმების საშუალებით. მოცემულ ექსპერიმენტში დესტრუქციის პროცესის სრულყოფილი ანალიზისათვის ჩავატარეთ მიკროორგანიზმების ხელახალი ადაპტაცია მაზუთის ფრაქციასთან, მინერალურ საკვებ არეში.

მაზუთის ფრაქციაში შემავალი ზოგიერთი ფუნქციონალური ჯგუფების(-CH₃და -CH₂-) ცვლილებების მიხედვით,ბიოდეტრუქციის ხარისხს ვადგენდით ინფრაწითელი სპექტროფოტომეტრიული მეთოდის გამოყენებით, ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმების ბიომასის ზრდის ფონზე.

მოდელური ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია მე-3 გრაფიკზე, სადაც პირველ მრუდზე მოცემულია ბიომასის ზრდის ტენდენცია მაზუთიან საკვებ არეზე, ხოლო მრუდ 2-ზე კი მაზუთის ფრაქციის ბიოდესტრუქციის დინამიკა.

გრაფიკზე წარმოდგენილი მასალიდან (მრუდი 1) ჩანს, რომ მიკროორგანიზმების ბიომასის ზრდის მაქსიმუმი თავის პიკს აღწევს 96 საათში, შემდეგ კი იწყებს შემცირებას და თავის მინიმუმს აღწევს 144 - 192 საათის დიაპაზონში. ასევე თვალნათლივ ჩანს 72-96 საათის მონაკვეთში მაზუთის ფრაქციაში დესტრუქციის ყველაზე აქტიური ფაზა (მრუდი 2), როდესაც მეთილის ფუნქციონალური ჯგუფების კონცენტრაცია იწევს მინიმუმამდე.

ბიომასა
მგ/ლ Lg I₀ / I



გრაფიკი 3. საკვლევი კულტურის ზრდის ინტენსიობა კულტივაციის პერიოდში და მაზუთის თვისობრივი დესტრუქცია კულტივაციის ამავალ პერიოდში
მრუდი - 1 კულტურის ზრდის ინტენსიობა, მრუდი - 2 მაზუთის ბიოდესტრუქციის დინამიკა

დასკვნა

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე შეგვიძლია ვთქვათ, რომ არსებობს მკვეთრად გამოხატული დამოკიდებულება ბიოდესტრუქტორ მიკროორგანიზმების ბიომასის ზრდის ტენდენციასა და ნავთობპროდუქტების დესტრუქციის პროცესის დინამიკას შორის, რაც თვალნათლივ აისახა გრაფიკზე 3. ამ დამოკიდებულებიდან ასევე შეგვიძლია ვთქვათ, რომ ბიოდესტრუქცია საკმაოდ დინამიური პროცესია, მიმდინარეობს გარკვეულ ეტაპებად და საკვლევი ფუნქციონალური ჯგუფების შთანთქმის შეფარდებითი ლოგარითმები ნავთობდესტრუქტორი მიკროორგანიზმის ერთი შტამის ზემოქმედებით 8 დღე-ღამის განმავლობაში მცირდება 2-ჯერ.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Серченко С.Р., Таиманов Б.А., Таиманов Е.М. “Высокомолекулярные соединения нефти”. М.: Наука, 269стр, 1997.
2. Семенов А.Д., Стадомская А.Г., Пабленко Л.Ф. “Современные методы анализа нефтепродуктов в водах и их унификация”. В кн.: Методы анализа морских вод. Ленинград. Гидрометеиздат, 8-21стр, 1980.
3. Флутгейт Дж.Д. “Биологический распад углеводов в морской воде”. В кн.: Микробиология загрязненных вод. Москва, «Медицина», 135-150 стр, 1976.

РОЛЬ НЕФТЕДЕСТРУКТОРНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ДЕСТРУКЦИИ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

Н.С.Буачидзе, М.В.Мchedlishvili, Х.Чиквиладзе, Л.Н.Инцкирвели, Г.П.Кучава,
Л.У.Шавлиашвили

Грузинский технический университет, Институт гидрометеорологии, Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

Изучена динамика загрязнения вод прибрежной полосы Черного моря нефтепродуктами в регионах городов Батуми и Поти. Изучена также корреляция их растворимости в связи с природной радиацией, методы идентификации нефтедеструкторных микроорганизмов в водах и методы их выделения. В модельных экспериментах изучена динамика биодеструкции мазута посредством метода инфракрасной спектрофотометрии.

ROLE OF OIL DEGRADATION MICROORGANIZMS IN DESTRUCTION OF NATURAL ORGANIC COMPOUNDS IN THE BLACK SEA WATERS

N.Buachidze, M.Mchedlishvili, Kh.Chikviladze, L.Intskirveli, G.Kuchava, L.Shavliashvili

Georgian Technical University, Institute of Hydrometeorology, Tbilisi, Georgia

SUMMARY

Dynamics of pollution of waters of a coastal strip of the Black Sea by oil products in regions of the cities of Batumi and Poti is studied. Correlation of their solubility in connection with natural radiation, methods of identification of oil degradation microorganisms in waters and methods of their allocation is studied also. In modeling experiments dynamics of a biodegradation of fuel oil is studied by means of a method of an infra-red spectrophotometry.

აირდიზელის ეკოლოგიურობის ამაღლების შესაძლებლობის გამოკვლევა მისი სამუშაო ციკლის მათემატიკური მოდელის დამუშავებით

ჯ. იოსებიძე, ო. გელაშვილი, დ. ალადაშვილი, გ. აბრამიშვილი, ლ. ზურაბიშვილი, რ.
თედორაძე, ნ. დიასამიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ძ. კოსტავას ქ. 77, 0175, თბილისი, საქართველო

რეზიუმე: ნაშრომში დამუშავებულია აირდიზელის სამუშაო ციკლის მათემატიკური მოდელი, რომელიც აირდიზელის ეკოლოგიურობაზე მოქმედი სხვადასხვა პარამეტრის (თხევადი საწვავის ამნობები დოზა, კუმშვის ხარისხი, ჰაერის სიჭარბის კოეფიციენტი და სხვ.) ოპტიმიზირების საშუალებას იძლევა.

საკვანძო სიტყვები: აირი, დიზელი, აირდიზელი, ეკოლოგიურობა, საწვავის ხარჯი, ამნობები დოზა, ძრავის ეფექტური მაჩვენებლები.

შესავალი

ცნობილია, რომ შიგაწვის ძრავების საწვავის ხარჯისა და, შესაბამისად, ეკოლოგიურობის მაჩვენებლების გაუმჯობესების ერთ-ერთი ყველაზე ეფექტური და პერსპექტიული გზაა თხევადის ნაცვლად აიროვანი საწვავების გამოყენება. ეს საკითხი თეორიულად და პრაქტიკულად საკმარისად სრულყოფილად გადაწყვეტილი იძულებითი ანთების მქონე (ბენზინზე მომუშავე) ძრავებთან მიმართებაში (აშშ, იტალია, საფრანგეთი, რუსეთი და ა.შ.). რაც შეეხება დიზელის ძრავებს, რომელთა მუშაობის პრინციპი საწვავის თვითააღებას ემყარება, მათი გადაყვანა აიროვან საწვავზე გაძნელებულია იმის გამო, რომ აიროვანი საწვავის თვითააღების ტემპერატურა მნიშვნელოვნად აღემატება თხევადი საწვავისას. შესაბამისად, საჭირო ხდება აიროვან საწვავთან ერთად თხევადი საწვავის ნაწილობრივი (ე.ი. ამნობები დოზის) გამოყენება. ამიტომ დღეისათვის აქტუალურ პრობლემად რჩება სრულყოფილი აირდიზელის შექმნა და ფართოდ გავრცელება. ამ მხრივ კვლავ არსებობს თეორიული და პრაქტიკული პრობლემები. ერთ-ერთი ასეთია აირდიზელის სამუშაო ციკლის მათემატიკური მოდელირება და მისი საშუალებით ძრავის საწვავეკონომიურობასა და ეკოლოგიურობაზე მოქმედი პარამეტრების ოპტიმიზირება [1].

ძირითადი ნაწილი

აირდიზელის სამუშაო ციკლის დახასიათება შესაძლებელია მის პარამეტრებს შორის ცნობილი დამოკიდებულებებით, მაგრამ ამასთან ერთად აუცილებელია გათვალისწინებული იქნას ერთდროულად გამოყენებული ორი საწვავის (აიროვანი საწვავი და თხევადი დიზელის საწვავი) ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს შორის არსებული განსხვავება [1].

თვისებებით განსხვავებული ორი საწვავის გამოყენება არ შეცვლის აირდიზელის თბური გაანგარიშების თანმიმდევრობას, მაგრამ რამდენადმე შეუცვლის სახეს პარამეტრებს შორის ცნობილ ზოგიერთ დამოკიდებულებას. გაანგარიშებისათვის, ჩვეულებრივ შესარჩევი პარამეტრების გარდა, დამატებით მოცემული უნდა იყოს (ცდების შედეგების მიხედვით) 1 კგ მოლ აიროვან საწვავზე მოსული თხევადი საწვავის რაოდენობა.

აღნიშნულის შესაბამისად, 1 კგ მოლი (კმოლი) აიროვანი საწვავის წვის უდაბლესი სითბო $H_{\gamma}^{\circ \text{მბ}}$, თუ მას დამატებული აქვს $G_{\text{მბ}}$ კგ დიზელის თხევადი საწვავი, იქნება:

$$H_{\gamma}^{\circ \text{მბ}} = 22,4H_{\gamma}^{\circ} + G_{\text{მბ}}Q_{\gamma}^{\text{მბ}}, \text{ კჯ/კმოლი აირი თხევადი საწვავის დანამატით, (1)}$$

სადაც H_{γ}° არის 1 მ³ აირის წვის უდაბლესი სითბო;

22,4 – აირის კმოლის მოცულობა, მ³/კმოლი;

Q_{γ}^{ob} – 1 კგ თხევადი საწვავის წვის უდაბლესი სითბო.

შერეული საწვავის (შს) – „1კმოლი აირი + $G_{\text{თხ}}$ კგ თხევადი საწვავი“ სრული დაწვისათვის თეორიულად აუცილებელი ჰაერის რაოდენობა L_0^{ob} შეიძლება განისაზღვროს გამოსახულებით:

$$L_0^{ob} = L_0^{\circ} + G_{\text{თხ}} L_0^{ob}, \quad \text{კმოლი ჰაერი/კმოლი შს,} \quad (2)$$

სადაც L_0° არის 1 კმოლი აირის სრული დაწვისათვის თეორიულად საჭირო ჰაერის რაოდენობა; $L_0^{ob} - 1$ კგ თხევადი საწვავის სრული დაწვისათვის თეორიულად საჭირო ჰაერის რაოდენობა.

აიროვანი და თხევადი საწვავების ელემენტური შემადგენლობების (C, H, O) მიხედვით წვის რეაქციების გათვალისწინებით, საბოლოოდ აირთხევადი საწვავის სრული დაწვისათვის საჭირო ჰაერის რაოდენობა იქნება:

$$L_0^{ob} = \frac{1}{0,208} \left[\Sigma \left(n + \frac{m}{4} - \frac{r}{2} \right) C_n H_m O_r + G_{\text{თხ}} \Sigma \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O}{32} \right) \right], \quad \text{კმოლი ჰაერი/კმოლი შს} \quad (3)$$

სადაც 0,208 არის ჟანგბადის მოცულობითი შემცველობა 1 კმოლ ჰაერში;

n, m, r – შესაბამისად, აირის ემპირიულ ფორმულაში C, H და O ელემენტების მაჩვენებლები.

აღნიშნულის მიხედვით, ჰაერის სიჭარბის კოეფიციენტი α გამოითვლება ფორმულით:

$$\alpha = \frac{L_6}{L_0^{ob}}, \quad (4)$$

სადაც L_6 არის ძრავის ცილინდრებში შესული ჰაერის ნამდვილი რაოდენობა.

α -ს სიდიდე უნდა იყოს ზღვრებში (1,2-1,8), რაც უზრუნველყოფს თხევადი საწვავის სრულ წვას.

ახალი მუხტის (ამ) რაოდენობა M_1 იქნება:

$$M_1 = \alpha L_0^{ob} + 1, \quad \text{კმოლი ამ/კმოლი საწვავი.} \quad (5)$$

შერეული საწვავის – „1 კმოლი აირი + $G_{\text{თხ}}$ კგ თხევადი საწვავი“ სრული წვის პროდუქტების ცალკეული კომპონენტების რაოდენობა იქნება:

ნახშირორჟანგი –

$$M_{CO_2} = \sum_n C_n H_m O_r + G_{\text{თხ}} C/12, \quad \text{კმოლი CO}_2/\text{კმოლი შს;} \quad (6)$$

წყლის ორთქლი –

$$M_{N_2} = \sum_m 2C_n H_m O_r + G_{\text{თხ}} H/2, \quad \text{კმოლი H}_2\text{O}/\text{კმოლი შს;} \quad (7)$$

ჟანგბადი –

$$M_{O_2} = 0,208(\alpha - 1)L_0^{ob}, \quad \text{კმოლი O}_2/\text{კმოლი შს;} \quad (8)$$

აზოტი –

$$M_{N_2} = 0,792\alpha L_0^{ob}, \quad \text{კმოლი N}_2/\text{კმოლი შს.} \quad (9)$$

$G_{\text{თხ}}$ კგ თხევადი საწვავის დანამატის 1 კმოლი აირის სრული წვის პროდუქტების საერთო რაოდენობა იქნება:

$$M_2 = M_{CO_2} + M_{H_2O} + M_{O_2} + M_{N_2}. \quad (10)$$

გარემოს პარამეტრები – წნევა და ტემპერატურა აირდიზელისათვის (აღ) $P_{აღ}$ და $T_{აღ}$ მიიღება გარემოს წნევის P_0 და ტემპერატურის T_0 ტოლი.

ნარჩენი აირების ტემპერატურა $T'_{წ}$ ჩვეულებრივი დიზელისათვის და აირზე მომუშავე ძრავებისათვის, შესაბამისად, იცვლება ზღვრებში $600 \div 900K$ და $750 \div 1000K$. რამდენადაც, აირდიზელს შეიძლება ჰქონდეს დიზელთან შედარებით მაღალი კუმშვის ხარისხი, ამის გამო შეიძლება შერჩეული იქნას $T'_{წ}$ -ს შედარებით მაღალი მნიშვნელობა. იგივე ეხება ნარჩენი აირების წნევას $P'_{წ}$, რაც ცვალებადობს ზღვრებში $(1,05 \div 1,25)P_0$, მპა.

შეშვების პროცესის ძირითადი პარამეტრები: ტაქტის ბოლოს წნევა $P_{შ}$, მუხტის სიმკვრივე $\rho_{შ}$ და ტემპერატურა $T_{შ}$, ნარჩენი აირების კოეფიციენტი $v_{წ}$ და შევსების კოეფიციენტი $\eta_{შ}$ განისაზღვრება ცნობილი ფორმულებით, რომლებშიც აირდიზელის თავისებურება აისახება მხოლოდ ამ ფორმულებში შემავალი კუმშვის ხარისხის შესაძლო მაღალი სიდიდით, რაც რაოდენობრივ გავლენას ახდენს პარამეტრებზე $T_{წ}$, $v_{წ}$ -ზე და ამით $T_{შ}$ და $\eta_{შ}$ -ზე.

კუმშვის პროცესის ძირითადი პარამეტრები: ტაქტის ბოლოს წნევა P_j და ტემპერატურა T_j ; სამუშაო ნარევის საშუალო მოლური სითბოტევადობა $(mc'_v)_{t_0}^j$ განისაზღვრება ცნობილი ფორმულებით. აირდიზელის ციკლის გავლენა ამ პარამეტრების სიდიდეებზე აისახება მათ გასაანგარიშებელ გამოსახულებებში შემავალი პარამეტრების ε -ს, პოლიტროპის საშუალო მაჩვენებლის n_1 და $v_{წ}$ -ს მნიშვნელობების გავლენით. თავად n_1 -ს სიდიდე კი განისაზღვრება დიზელისათვის კუმშვის ადიაბატის მაჩვენებლის k_1 განსასაზღვრი ცნობილი ნომოგრამიდან $T_{შ}$ და ε -ს მიხედვით, ხოლო ნარჩენი აირების საშუალო მოლური სითბოტევადობა $(mc''_v)_{t_0}^j$ – ცნობილი ცხრილიდან [3] α და T_j -ის მიხედვით.

წვის პროცესის მახასიათებელი ძირითადი პარამეტრები: ახალი მუხტის და სამუშაო ნარევის მოლეკულური ცვალებადობის კოეფიციენტები μ_0 და μ , სამუშაო ნარევის წვის სითბო $H_{სამ.წარ}$, წვის პროდუქტების საშუალო მოლური სითბოტევადობები $(mc''_v)_{t_0}^{წვ}$ და $(mc''_p)_{t_0}^{წვ}$ განისაზღვრება ცნობილი ფორმულებით, რომლებშიც ამ პარამეტრებზე გავლენის მქონე აირდიზელის სამუშაო ციკლის თავისებურებათა შესაბამისად უკვე კორექტირებული პარამეტრებია $M_1, M_2, v_{წ}$ და $H_{წ}^{\circ}$. შედეგად, აირდიზელისათვის წვის ბოლოს ტემპერატურა $T_{წ}$ შეიძლება განისაზღვროს აღნიშნულის შესაბამისად ტრანსფორმირებული დიზელის ძრავში სამუშაო ნარევის წვის ცნობილი განტოლებიდან:

$$t_{წ} = -\frac{1}{\mu(mc''_p)_{t_0}^{წვ}} \{ \xi_{წ} (22,4H_{წ}^{\circ} + G_{წ} Q_{წ}^{mb}) + [(mc'_v)_{t_0}^j + 8,315\lambda] t_j + 2270(\lambda - \mu) \}, ^{\circ}C, \quad (11)$$

სადაც $\xi_{წ}$ არის სითბოს გამოყენების კოეფიციენტი. იგი ცვალებადობს ზღვრებში: დიზელისათვის განუყოფელი და გაყოფილი წვის კამერებით – $0,70 \div 0,88$ და $0,65 \div 0,80$; აირზე მომუშავე ძრავებისათვის – $0,80-0,85$;

$\lambda = P_{წ}/P_j$ არის წნევის ზრდის ხარისხი. სხვადასხვა კონსტრუქციის დიზელისათვის იგი ცვალებადობს ზღვრებში $1,2 \div 2,5$.

(11)-ის შესაბამისად, $T_{წ} = t_{წ} + 273K$.

წვის ბოლოს მაქსიმალური წნევა $P_{წ} = \lambda P_j$, საიდანაც ჩანს, რომ აირდიზელის თავისებურების გავლენა $P_{წ}$ -ის სიდიდეზე აისახება ε და n_1 პარამეტრების გავლენით P_j -ზე.

გაფართოების პროცესის მახასიათებელი ძირითადი პარამეტრები: წინასწარი გაფართოების ხარისხი ρ , შემდგომი გაფართოების ხარისხი δ , ტაქტის ბოლოს წნევა P_j და

ტემპერატურა T_g გაიანგარიშება ცნობილი ფორმულებით. აირდიზელის შემთხვევისათვის მათი სიდიდეების კორექტირება ხდება აღნიშნულ ფორმულებში შემავალი μ , T_g , $T_{\text{წვ}}$, ε და n_2 პარამეტრების გავლენით. გაფართოების პოლიტროპის საშუალო მაჩვენებელი n_2 განისაზღვრება დიზელისათვის გაფართოების ადიაბატის მაჩვენებლის k_2 განსაზღვრული ცნობილი ნომოგრამის საშუალებით α , δ და $T_{\text{წვ}}$ პარამეტრების მიხედვით [3].

აირდიზელის საშუალო ციკლის მათემატიკური მოდელირების მოცემულ ეტაპზე ხდება გაანგარიშებით მიღებული ნარჩენი აირების ტემპერატურის T_{6s} შედარება ზემოთ პირობითად მიღებულ მის სიდიდესთან T'_{6s} . თუ მათ შორის განსხვავება დასაშვებზე მეტია, უნდა მოხდეს სათანადო პარამეტრების კორექტირება და მიღებული მათემატიკური მოდელის დაზუსტება.

აირდიზელის საშუალო ციკლის ინდიკატორული პარამეტრები:

თეორიული საშუალო ინდიკატორული წნევა

$$\left(P'_i = \frac{P_d}{\varepsilon - 1} \left[\lambda(\rho - 1) + \frac{\lambda\rho}{n_2 - 1} \left(1 - \frac{1}{\delta^{n_2 - 1}} \right) - \frac{1}{n_1 - 1} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{n_1 - 1}} \right) \right] \right), \text{ მპა.} \quad (12)$$

საშუალო ინდიკატორული წნევა

$$P_i = \varphi_i P'_i, \text{ მპა,} \quad (13)$$

სადაც φ_i არის ინდიკატორული დიაგრამის სისრულის კოეფიციენტი. აირდიზელისათვის შეიძლება მივიღოთ $\varphi = 0,95$.

როგორც ცნობილი (12) და (13) გამოსახულებებიდან ჩანს, მათი საშუალებით განსაზღვრული პარამეტრები P'_i და P_i სიდიდით დიზელისაგან განსხვავებული იქნება, რადგანაც მათში აირდიზელის თავისებურება ასახულია ε , n_2 , ρ და δ პარამეტრების მნიშვნელობებით.

ინდიკატორული მ.ქ.კ. განისაზღვრება აირდიზელისათვის ტრანსფორმირებული ფორმულით:

$$\eta_i = P_i \ell_o^{\circ \text{sb}} \alpha (H_{\text{წ}}^{\circ \text{sb}} \rho_{\text{წ}} \eta_{\nu}) = P_i (\ell_o^{\circ} + G_{\text{sb}} \ell_o^{\text{sb}}) \alpha [22,4 H_{\text{წ}}^{\circ} + G_{\text{sb}} Q_{\text{წ}}^{\text{sb}} \rho_{\text{წ}} \eta_{\nu}], \quad (14)$$

საწვავის ინდიკატორული კუთრი ხარჯი ასევე გამოითვლება აირდიზელისათვის ტრანსფორმირებული ფორმულით:

$$g_i = 3600 / (H_{\text{წ}}^{\circ \text{sb}} \eta_i) = 3600 [(H_{\text{წ}}^{\circ} + G_{\text{sb}} Q_{\text{წ}}^{\text{sb}}) \eta_i], \text{ მ}^3\text{მს}/(\text{კვტ}\cdot\text{სთ}). \quad (15)$$

აირდიზელის ეფექტური მაჩვენებლები:

მექანიკური დანაკარგების შესაბამისი საშუალო წნევა

$$P_g = 0,089 + 0,0118 V_{\text{დგ.საშ.}} \quad [3] \quad (16)$$

სადაც $V_{\text{დგ.საშ.}}$ არის დეგუმის საშუალო სიჩქარე.

წინასწარ მიღებულია, რომ $V_{\text{დგ.საშ.}} = 10,2 \text{ მ/წმ}$.

საშუალო ეფექტური წნევა

$$P_g = P_i - P_g, \text{ მპა.} \quad (17)$$

მექანიკური მ.ქ.კ.

$$\eta_g = P_g / P_i \quad (18)$$

ეფექტური მ.ქ.კ.

$$\eta_g = \eta_i \eta_g \quad (19)$$

საწვავის ეფექტური კუთრი ხარჯი გამოითვლება ტრანსფორმირებული ფორმულით:

$$g_g = 3600 / (H_{\text{წ}}^{\circ \text{sb}} \eta_g) = 3600 [(H_{\text{წ}}^{\circ} + G_{\text{sb}} Q_{\text{წ}}^{\text{sb}}) \eta_g], \text{ მ}^3\text{მს}/(\text{კვტ}\cdot\text{სთ}). \quad (20)$$

აღნიშნულის შესაბამისად, თხევადი და აიროვანი საწვავების ეფექტური კუთრი ხარჯები გამოითვლება ფორმულებით:

$$g_g^{\text{sb}} = 3600 / [(G_{\text{sb}} Q_{\text{წ}}^{\text{sb}}) \eta_g], \text{ გ}/(\text{კვტ}\cdot\text{სთ}) \quad (21)$$

$$g_{\text{წ}}^{\circ} = 3600 / [(H_{\text{წ}}^{\circ}) \eta_{\text{წ}}], \quad \text{მ}^3/(\text{კვტ}\cdot\text{სთ}) \quad (22)$$

(12)-(20) გამოსახულებების ანალიზიდან ჩანს, რომ თხევადი საწვავის ამნობი დოზის სიდიდე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს აირდიზელის ეფექტურ მ.ქ.კ.-სა და საწვავის ეფექტურ კუთრ ხარჯზე და მისი ოპტიმიზირებით შესაძლებელია დიზელის აირდიზელად კონვერტირებისას ძრავის საწვავეკონომიურობისა და ამით ეკოლოგიურობის ამაღლება.

დასკვნა

დამუშავებულია აირდიზელის სამუშაო ციკლის მათემატიკური მოდელი, რომლის კომპიუტერული პროგრამის რეალიზება ძირითადი პარამეტრების (თხევადი საწვავის ამნობი დოზის, ჰაერის სიჭარბის კოეფიციენტის, კუმშვის ხარისხის და სხვ.) ოპტიმიზირების და ამით ძრავის საწვავეკონომიურობისა და, შესაბამისად, ეკოლოგიურობის ამაღლების საშუალებას იძლევა.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ჯ. იოსებიძე, გ. აბრამიშვილი და სხვა. საავტომობილო საწვავ-საზეთი მასალების გამოყენება და ეკოლოგია. თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2009, –129 გვ.
2. შ. ლომინაძე, მ. ყიფშიძე, გ. ჩიტიშვილი. ენერგეტიკული დანადგარები. თბილისი, „განათლება“, 1987, –გვ.10-15.
3. А.И. Колчин, В.П. Демидов. Расчет автомобильных и тракторных двигателей. Москва, Изд. «Высшая школа», 2003, –495 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ГАЗОДИЗЕЛЕЙ ОБРАБОТКОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИХ РАБОЧЕГО ЦИКЛА

Дж. Иосебидзе, О. Гелашвили, Д. Аладашвили, Г. Абрамишвили, Л. Зурабишвили,
Р. Тедорадзе, Н. Диасамидзе

Грузинский технический университет, Тбилиси

РЕЗЮМЕ

В работе обработана математическая модель рабочего цикла газодизелей, которая дает возможность оптимизации различных параметров (зажигательная доза жидкого топлива, степень сжатия, коэффициент избытка воздуха и др.), оказывающих воздействие на экологичность газодизелей.

STUDY OF POSSIBILITY OF IMPROVEMENT OF GAS DIESELS ECOLOGICAL COMPATIBILITY BY PROCESSING OF MATHEMATICAL MODEL OF THEIR WORKING CYCLE

J. Iosebidge, O. Gelashvili, D. Aladashvili, G. Abramishvili, L. Zurabishvili, R. Tedoradze,
N. Disamidze

Georgian Technical University, Tbilisi

SUMMARY

The mathematical model of gas diesels working cycle is given in the work that make possible optimization of various parameters (kindling dose of liquid fuel, degree of compression, excess air factor) having influence on the ecological compatibility of gas diesels.

ნარჩენებით დაბინძურებულ ნიადაგზე ბუნებრივი ანალციმის ჯემოქმედების დადებითი ეფექტი

ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, მაია ალელიშვილი, მანანა ნიჟარაძე,
ნატო მირძველი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის, პეტრე
მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
საქართველო, თბილისი, ელ.ფოსტა: physorgchem@gmail.com

გარემოს დაბინძურებისაგან დაცვა და ადამიანის ფიზიკური არსებობისა და განვითარებისათვის სასურველი პირობების უზრუნველყოფა, სადღეისოდ, კაცობრიობისათვის უდიდეს პრობლემას წარმოადგენს. ამ მხრივ, განსაკუთრებით საყურადღებოა მიწის ზედაპირზე ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების ნარჩენების დაღვრით გამოწვეული ნიადაგის დაბინძურება, რაც ასე ტრადიციული გახდა თანამედროვე ცივილიზაციისათვის. აღნიშნული ფაქტი სერიოზულ საფრთხეს უქმნის გარემოსა და ადამიანის ჯანმრთელობას, არღვევს ნიადაგის მიკრობული სისტემის ფუნქციონირებას და ხელს უწყობს ნიადაგის პროდუქტიულობის შემცირებას. ასეთი მიწები, სასოფლო-სამეურნეო მცენარეთა მოყვანისათვის დიდი ხნის განმავლობაში უსარგებლოა. აქედან გამომდინარე, მათი რეკულტივირების პრობლემა აქტუალურია. თუ ნავთობით დაბინძურება მასსიათებელია ძირითადად მხოლოდ მისი მოპოვების, გადამუშავებისა და ტრანსპორტირების ადგილებისათვის, ნავთობპროდუქტებით - დიზელის საწვავი, ნავთი, მაზუთი, საცხი ზეთები, დაბინძურება გავრცელებულია თითქმის ყველგან [1]. ამასთან დაკავშირებით, ამგვარ დაბინძურებასთან ბრძოლა XXI საუკუნის აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს. ამ მიზნით მიზანშეწონილია ბუნებრივი ცეოლითების, სახელდობრ-ცეოლითიზირებული ქანების გამოყენება მათი უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამო [2,3].

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობა და მიზანშეწონილობის ჩვენება ტრანსფორმატორის ნამუშევარი ზეთით დაბინძურებული ნიადაგის პირველსაწყისი თვისებების აღდგენისა და სრულფასოვანი კულტურების მოყვანისათვის.

ექსპერიმენტი ჩატარდა სავსე პირობებში გამარჯვების ფერმერულ მეურნეობაში, სამ სერიად, თითოეული ოთხი განმეორებით. პირველ სერიაში $1,0 \times 0,5$ მ-ის ზომის ოთხი ყუთი გაივსო ნიადაგით; ფენის სიმაღლე $0,40$ მ. თითოეულ ყუთში მოთავსდა 48 კგ ნიადაგი. ნავთობის ნარჩენებით დაბინძურების იმიტაციის შესაქმნელად, ნიადაგი ექსპერიმენტის მეორე და მესამე სერიებში დამუშავდა ტრანსფორმატორის ნამუშევარი ზეთით, თითოეულ ყუთზე 200 მლ-ის რაოდენობით.

ექსპერიმენტის მესამე სერიაში ნიადაგის ზედა ფენაში შეტანილი იქნა დაწვრილმანებული ანალციმშემცველი ტუფი (ფრაქცია $0,5-1,0$ მმ) $0,5$ მ²-ზე 200 გ-ის რაოდენობით. ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო გელათის ადგილმდებარეობის ანალციმშემცველი ქანი მუქი ნაცრისფერი შეფერილობით, რომლის ქიმიური შედგენილობა, გამოსახული ოქსიდების სახით, შემდეგია:

$\text{SiO}_2-56,30$; $\text{Al}_2\text{O}_3-22,31$; $\text{Na}_2\text{O}-9,50$; $\text{CaO}-1,05$; $\text{MgO}-0,45$; $\text{K}_2\text{O}-2,0$; $\text{H}_2\text{O}-8,20$.

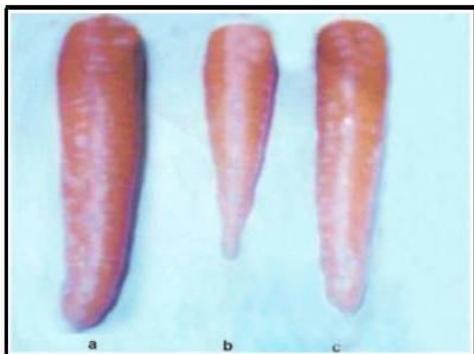
ძირითადი მინერალის შემცველობა ქანში $80-85\%$ -ია. თანამდევ მინერალებს წარმოადგენს: კალციტი, მინდურის შპატი, კვარცი, თიხა და ნახშირი. ტესტურ კულტურად შეირჩა “ნანტის” ჯიშის სტაფილო, საადრეო, მუქი ნარინჯისფერი, დამახასიათებელი ცილინდრული ძირხვენი. სტაფილოს თესლი წინასწარ დამუშავდა

ტექტრამეთილთიურამდისულფიდით (TMTD) და დაითესა გაზაფხულზე 20 აპრილს. თესვის სიღრმე 1-2 სმ, ერთზოლიანი მეთოდით 13 მმ ინტერვალით, რიგებშორის ინტერვალი 38 სმ. თითოეულ ყუთში დაითესა სტაფილოს 200 თესლი. გაღვივება თესლის შენელებული იყო სიცივეების გამო და გაღვივება მოხდა მხოლოდ 15 მაისისათვის, ე.ი. დათესვიდან 26-ე დღეს. ექსპერიმენტის პირობებიდან გამომდინარე, თესლი აღმოცენდა არათანაბრად; ყველაზე დაბალი აღმოცენების ხარისხი აღმოჩნდა დაბინძურებულ ყუთებში და შეადგინა დათესილი რაოდენობის 45%, საკონტროლო და ანალციმშემცველ ყუთებში- შესაბამისად 80 და 85%. სტაფილო ზრდის პერიოდში სამჯერ გამოიხშირა მცენარის საკვები ფართობის გაზრდის მიზნით. პირველად გამოიხშირვის შემდეგ- 10 ივნისს - თითოეულ ყუთში დარჩა 110 ძირი; მეორედ, 6 ივლისს- დარჩა 85 ძირი და მესამედ, საბოლოოდ, 22 ივლისს-დარჩა 65 ძირი. ძირხვევების ამოღება მოხდა 15 ნოემბერს. ნიადაგი, ტენიანობის შესანარჩუნებლად ირწყვებოდა დღისით, არსებული აგროტექნიკური ნორმების შესაბამისად. ძირითადად განისაზღვრა სტაფილოს ძირხვევების ბიომეტრული მახასიათებელი (ცხრილი 1) და ქიმიური შედგენილობა (ცხრილი 2).

ცხრილი 1. სტაფილოს ზოგიერთი ბიომეტრული მაჩვენებელი

მაჩვენებელი	საშუალო წონა, გ	სიგრძე, სმ	სისქე, სმ	საშუალო მოცულობა, სმ ³
კონტროლი	85	12,5	2,5	122
სატრანსფორმატორო ზეთის ნარჩენებით დაბინძურებული ნიადაგი	25	8,2	1,5	27,6
სატრანსფორმატორო ზეთის ნარჩენებით დაბინძურებული ნიადაგი და ანალციმი	82	10,5	2,0	115

მიღებული შედეგები (ცხრილი 1, სურათი) მოწმობს, რომ სტაფილოს ძირხვევების განვითარება ტრანსფორმატორის ზეთით დაბინძურებულ ნიადაგზე ძლიერ შეფერხებულია კონტროლთან და ცეოლითშემცველ ყუთებთან შედარებით. ძირხვევების საშუალო წონა ანალციმიან ნიადაგზე თითქმის 4-ჯერ მეტია უცეოლითო ნიადაგთან შედარებით. ტრანსფორმატორის ნამუშევარი ზეთით ნიადაგის დაბინძურება არა მარტო მცენარის ზრდა-განვითარებაზე მოქმედებს უარყოფითად, არამედ მის თვისებით მაჩვენებლებზეც (ცხრილი 2). ცხრილიდან ჩანს, რომ ტრანსფორმატორის ზეთით დაბინძურებულ ნიადაგზე მოყვანილი სტაფილოს ძირხვევებში შემცირებულია ასკორბინის მჟავისა და კაროტინის შემცველობა.



სურათი. სტაფილო მოყვანილი: ა-სუფთა ნიადაგი (კონტროლი); ბ-სატრანსფორმატორო ზეთის ნარჩენების შემცველი ნიადაგი ც-სატრანსფორმატორო ზეთის და ანალციმის შემცველი ნიადაგი.

ცხრილი 2. სტაფილოს ძირხველების ქიმიური შედგენილობა

მაჩვენებელი	კონტროლი	სატრანსფორმატორო ზეთის ნარჩენებით დაბინძურებული ნიადაგი	სატრანსფორმატორო ზეთის ნარჩენებით დაბინძურებული ნიადაგი და ანალციმი
მშრალი ნივთიერება, %	8,5	7,65	5,00
შაქრების ჯამი, %	5,1	2,80	4,92
უჯრედისი, % ნელლ ნივთიერებაზე	1,75	1,53	1,62
ცხიმი, % ნელლ ნივთიერებაზე	0,15	0,22	0,20
ნაცარი, % ნელლ ნივთიერებაზე	1,12	1,19	1,00
კაროტინი, მგ/100გ ნელლ ნივთიერებაზე	85,2	48,6	76,5
ასკორბინი, მგ/100გ ნელლ ნივთიერებაზე	4,0	2,7	3,8

ამრიგად, წინასწარი მონაცემებით შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ ცეოლითური ქანების შეტანა ალაღვენს ნავთობპროდუქტების ნარჩენებით დაბინძურებულ ნიადაგს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Environmental Chemistry, Edited by J.O.M Bockris Premium Press, New York, 1977.
2. Г.В.Цицишвили, Т.Г.Андроникашвили, М.А.Кардава. Природные цеолиты в земледелии. Изд. » Мецниереба »1993, 128с.
3. Mumpton F.A.La roca magica: Uses of Natural Zeolites in Agrikulture and Industry: Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 1999. Vol. 96, p.p. 3463-3470.

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНОГО АНАЛЬЦИМА НА ПОЧВУ, ЗАГРЯЗНЕННУЮ ОТХОДАМИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В.Г. Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, М.В. Алелишвили, М.О.Нижарадзе, Н.А. Мирдзвели
Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили Тбилисского государственного университета им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Выявлен положительный эффект воздействия цеолита на рекультивизацию почвы, загрязненной отходами отработанного трансформаторного масла, а также на биометрические характеристики и химический состав моркови сорта “Нант”, выращенной на этой почве.

POSITIVE EFFECT OF NATURAL ANALCIME ON SOIL, POLLUTED BY REMAINS OF OIL PRODUCTS

Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Maia Alelishvili, Manana Nijaradze, Nato Mirdzveli
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Positive effect of natural analcime resulting in influence on the recultivisation of soil, polluted by used transformer oil remains, as well as on the biometrical characteristics and chemical composition of varieties of the Nant carrots.

ეკოლოგიურად მისაღები სასოფლო-სამეურნეო პრეპარატების შემუშავება ბიოლოგიური პრინციპების საფუძველზე

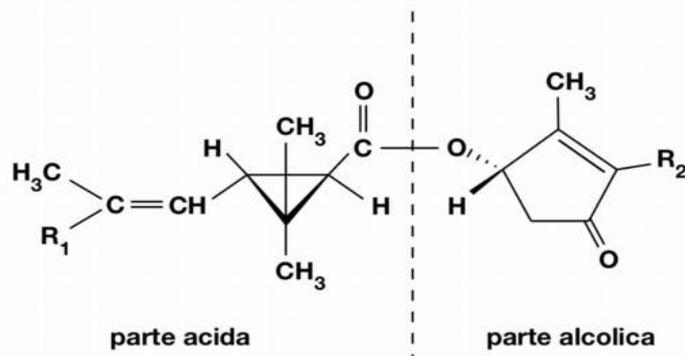
ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, თამარ დგებუაძე, ქეთევან ქოჩიაშვილი,
ავთანდილ დოლიძე

*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი/პეტრე
მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

პესტიციდების ფართო გამოყენება განპირობებულია იმ გარემოებით, რომ ხშირ შემთხვევაში პოტენციურად შესაძლებელია მოსავლის 1/3-ზე მეტი რაოდენობის დაკარგვა მავნებლების, დაავადებათა და სარეველების მოქმედების გამო. პესტიციდების გამოყენება საშუალებას იძლევა დავიცვათ მოსავალი და გავზარდოთ სასოფლო-სამეურნეო სავარგულებზე მოსავლიანობა. სადღეისოდ, პესტიციდების მსოფლიო ასორტიმენტში 1 000-ზე მეტი აქტიური მოქმედი საწყისია, რომელთაგან შედარებით ხშირად გამოიყენება 700-მდე საწყისი. მათ საფუძველზე მზადდება ათეულ ათასობით სხვადასხვა პრეპარატული ფორმა, ზოგ შემთხვევაში რამდენიმე აქტიური მოქმედი საწყისის კომბინაციით. ამასთან ერთად ყოველწლიურად დაახლოებით 200 000 ახალი ქიმიური ნივთიერება გამოიცდება პოტენციურ პესტიციდურ აქტივობაზე.

პესტიციდების გამოყენება გავლენას ახდენს ნიადაგზე და მასთან შეხებაში მყოფ გარემოზე (წყალი, ჰაერი, მცენარე), ასევე იცვლება ნიადაგის მიკრობიოცენოზი და ზოგ შემთხვევაში ირღვევა თვითგასუფთავების პროცესები. აქედან გამომდინარე, პესტიციდების უკონტროლო გამოყენებამ შეიძლება გამოიწვიოს გარემოს შეუქცევადი ცვლილებები. რასაკვირველია, პესტიციდების ნეგატიური გავლენა, განსაკუთრებით ქლორ- და ფოსფორორგანული პრეპარატებისა ძალზე დიდია და ახდენს გავლენას მოსახლეობის ჯანმრთელობაზე. ზემოთდასახელებული სახეობის პესტიციდების ჯამური რაოდენობა ამჟამად არ აღემატება მოხმარების 15%-ს, თუმცა თავის დროზე საკმაოდ მაღალი იყო მათი გამოყენების წილი. სამწუხაროდ, ზოგიერთ პესტიციდს მაღალ ეფექტურობასთან ერთად აღმოაჩნდა ეკოსისტემებში დაგროვების უნარი. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს, პოლიქლორირებული პესტიციდები, რომლებსაც მაღალეფექტურობასთან ერთდ აღმოაჩნდათ განსაკუთრებული მდგრადობა ბუნებრივი დეგრადაციისადმი.

აქედან გამომდინარე, დღის წესრიგში დადგა ბიოლოგიურ პრინციპებზე აგებული პესტიციდების შემუშავება, ასევე მათ პრეპარატულ ფორმებში ბუნებრივი მასალების გამოყენება, რაც საბოლოო ჯამში შესაძლებლობას იძლევა პესტიციდების ნომენკლატურაში გავზარდოთ ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო საშუალებების წილი. საქართველოში, ტრადიციულად მეტი რაოდენობით მოიხმარება ინსექტიციდები და ფუნგიციდები, დანარჩენი საშუალებები გაცილებით ნაკლებად გამოიყენება. ინსექტიციდებიდან ძირითადად შემოიტანება პირეტროიდების ტიპის პრეპარატები, რომლებიც შექმნილია გვირილას ყვავილის ფოთლებში არსებული პირეტრინების სინთეზური ანალოგების საფუძველზე.



არსებობს პირეტროიდების კომპონენტების წარმოების მსოფლიო დაყოფა, კერძოდ, ქრიზანთემის მჟავას აწარმოებს სულ 2-3 კომპანია, ხოლო ფუძე ნაწილს - დიფენილის ნაწარმებს ამზადებენ სხვა კომპანიები და შემდეგ ხდება ამ კომპონენტების კონდენსაცია პრეპარატული ფორმის მომზადებით.

ამდენად, საქართველოში გამოყენებული იმპორტული ინსექტიციდების აქტიური მოქმედი საწყისების ფორმულაცია ხდება სხვადასხვა ქვეყანაში განსხვავებული ფორმების მიერ და სხვადასხვა დასახელებით შემოდის ჩვენს ბაზარზე. ჩვენს მიერ მოწოდებულია, ინსექტიციდური პრეპარატულ ფორმაში მცენარეული ანარჩინის - სკიპიდარის გამოყენება, რაც ხელს უწყობს ინსექტიციდური ეფექტურობის ამაღლებას და უკეთეს დამაგრებას მცენარეზე. ამასთან ერთად, მოწოდებულია მევენახეობის მავნებლის - ყურძნის ჭიის სქესის ფერომონის ძილების გამარტივებული სქემა და შესაძლებელია, ამ ფერომონული პრეპარატის დამზადება ქვეყნისათვის საჭირო რაოდენობით. უნდა აღინიშნოს, რომ თავის დროზე ყურძნის ჭიის სქესის ფერომონის ფართო გამოყენებამ დათრგუნა ამ მავნებლის პოპულაციები ეკონომიკურად მისაღებ დონემდე. თუმცა, საჭირო იქნება ამ ღონისძიებების დახვეწა და ეფექტურობის გაზრდა. ყოველ შემთხვევაში ჩვენს სამუშაო ჯგუფს შეუძლია ქვეყნის სოფლის მეურნეობის ძირითად მავნებელთა სქესის ფერომონული პრეპარატების დამზადება [1-7].

1986-1992 წლებში სამუშაო ჯგუფმა დაამზადა სქესის ფერომონის მჭერის 200 000-ზე მეტი კომპლექტი (ორიგინალური ენტომოლოგიური წებოს გამოყენებით) საქართველოს სოფლის მეურნეობის ძირითადი მავნებლების საწინააღმდეგოდ.

1. მევენახეობა - *Lobesia botrana* Shiff, E,Z-7,9 - დოდეკადიენ-1-ილ-აცეტატი

CCCCC=CCCCCCCC(=O)OC (C₆+C₃+C₃)

2. ვაშლი - *Laspeyza pomonella* L., E,E-8,10 – დოდეკადიენოლი

CCCCC=CCCCCCCCO (C₄+C₆+C₂)

3. ატამი - *Grapholita molesta* Bush., ძირითადი კომპონენტი Z-8-დოდეცენ-1-ილ - აცეტატი

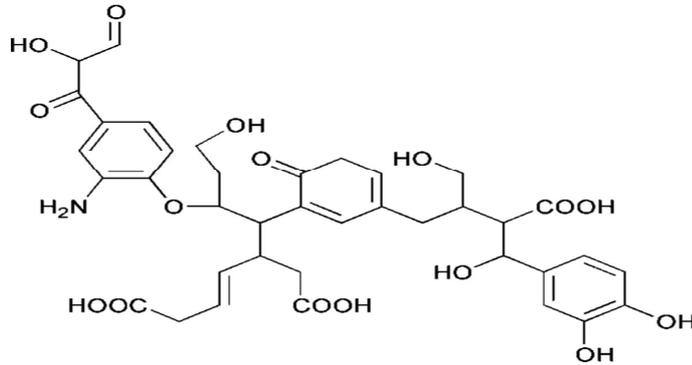
CCCCC=CCCCCCCC(=O)OC (C₃+C₂)

4. ქლიავი - *Grapholita funebrana* Ts., ძირითადი კომპონენტი + მეორადი კომპონენტი (6-7%) E-8-დოდეცენ-1-ილ-აცეტატი

CCCCC=CCCCCCCC(=O)OC

ეფექტურია შერეული მოქმედების პრეპარატების დამზადებაც, რაც შესაძლებლობას იძლევა შესხურების შემდეგ ნიადაგში ჩამოსული პრეპარატი გამოყენებულ იქნეს მცენარის იმუნიტეტის ასამაღლებლად. ასეთი კომპლექსური პრეპარატები შესაძლებლობას იძლევა მავნებელთან ბრძოლასთან ერთად გაეზარდოს მცენარის მოსავლიანობაც რაციონალური კვების ხარჯზე. ასეთი პრეპარატების დამზადების დროს ძალზე მნიშვნელოვანია ადგილობრივი მცენარეული და მინერალური ნედლეულის გამოყენება, რაც ეკოლოგიურ უსაფრთხოებასთან ერთად ხელს შეუწყობს პრეპარატის თვითღირებულების შემცირებას. ამ მხრივ, აღსანიშნავია

ადგილობრივი ტორფისა და მურა ნახშირების მარტივი გადამუშავების შესაძლებლობა ჰუმინური მჟავების ნაწარმების მისაღებად სხვადასხვა მიკროელემენტების დამატებით.



ნიდაგების კვლევას დიდი მნიშვნელობა აქვს, ვინაიდან ზოგიერთი მიკროელემენტის ნაკლებობა ხდება მცენარეთა დაავადებების გამომწვევით, ამიტომ აუცილებელია მცენარეთა სრულფასოვანი კვებისათვის მკვებავი კომპლექსური მიკროელემენტებიანი პრეპარატების დამზადება, ძირითადად ადგილობრივი ბუნებრივი მასალების გამოყენებით. ეკოლოგიურ უსაფრთხოებასთან ერთად ასეთი მიდგომა უზრუნველყოფს პრეპარატის მისაღებ თვითღირებულებას [8-9].

უნდა აღინიშნოს, რომ საქართველოში ფაქტიურად არ არის ადგილობრივი მიკრობიოლოგიური პრეპარატების წარმოება, თუმცა სამომავლოდ დაგეგმილია ჩვენი სამუშაო ჯგუფის მონაწილეობით ყანჩაველის მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტთან ერთად ადგილობრივი ბაქტერიული საშუალებების დამზადება აცილლუს ტჰურინგიენსის-ს საფუძველზე. ეს უკანასკნელი 130-ზე მეტი სახეობის მავნებლის ანტაგონისტია და ეფექტურად მოქმედებს განსაკუთრებით ფოთოლჭამიების საწინააღმდეგოდ. მაგრამ ასეთი პრეპარატების გამოყენებისათვის აუცილებელია ძალზე მაღალი სამეურნეო კულტურა და სპეციფიკური პირობები. იგი უმეტესწილად გამოიყენება სქესის ფერომონებთან ერთად მავნებლის განვითარების გარკვეულ ფაზაში. ამიტომ, ჯერ-ჯერობით ასეთი სახის პრეპარატის წარმოება და გამოყენება საქართველოს სოფლის მეურნეობაში შეზღუდულია.

მცენარეული (ბოტანიკური) პესტიციდების გამოყენება კვლავ ყურადღების ცენტრში დადგა, ვინაიდან ისინი უფრო მეტად სელექტურობასთან ერთად განიცდიან ბიოდაშლას და ფაქტიურად უსაფრთხონი არიან გარემოსათვის. ზემოთ აღნიშნულ პირეტრუმთან ერთად, პოტენციურად სასარგელო უნდა იყოს ასევე სხვა მცენარეებიდან გამოყოფილი ბუნებრივი ინსექტიციდები. კერძოდ, შეიძლება ავლნიშნოთ როტენონები და როტენოიდები, რომლებსაც ძალზე მცირე ტოქსიკურობა ახასიათებთ ძუძუმწოვრების მიმართ, მაგრამ ამავე დროს განსაკუთრებით აქტიური არიან მთელი რიგი მავნებლების მიმართ. მიუხედავად იმისა, რომ ისინი ნელა მოქმედი ბუნებრივი ტოქსიკანტები არიან, მზის სინათლეზე სწრაფი დეგრადაციის გამო საკმაოდ ეფექტური არიან. რასაკვირველია, სინთეზური ინსექტიციდების მიმართ მცენარეულ ნივთიერებები არაკონკურენტუნარიანი არიან სიძვირის გამო, თუმცა ამ ბოლო წლებში გამოიკვეთა მცენარეულ ინსექტიციდების უფრო მარტივი ფრაგმენტების მიღების და გამოყენების პერსპექტივები.

საქართველოს სოფლის მეურნეობის განვითარების რეალური ხელშეწყობისათვის აუცილებელია სასოფლო-სამეურნეო პრეპარატების მცირე წარმოების ორგანიზაცია დარგის მინიმალურად აუცილებელი მოთხოვნების დაკმაყოფილებისათვის. სადღეისოდ, არსებული მოთხოვნების და შესაბამისი პრეპარატების ნომენკლატურა ცნობილია და შესაძლებელია მათი დამზადება ადგილობრივ საწარმოში აუცილებელი რაოდენობით. ასეთი მცირე საწარმოს ორგანიზაცია მიზანშეწონილია შესაბამის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტთან, რაც

უზრუნველყოფს მოკლე ვადაში ადგილობრივი მაღალკვალიფიციური სპეციალისტების გამოცდილებისა და მდიდარი ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე სამიზნო პრეპარატების დამზადებას. ასეთი დადებითი გამოცდილება ინსტიტუტს გააჩნია, როდესაც რესპუბლიკის ხელმძღვანელობის დავალებით 3 წელიწადში იქნა ათვისებული მევენახეობის და მეხილეობის, ასევე მეტყევეობის განვითარებისათვის აუცილებელი სქესის ფერომონების პრეპარატების საწარმოო დამზადება და 1988-1991 წწ-ში სოფლის მეურნეობას გადაეცა 600 000 ცალზე მეტი ფერომონიანი სქესმჭერი, რამაც უზრუნველყო ყურძნის ჭიის, აღმოსავლური, ქლიავის და ვაშლის ნაყოფმჭამიების, ასევე ტყის მავნებლების აბრეშუმის პარკმხვევიასა და მბეჭდავი ქერქიჭამიას პოპულაციების დათრგუნვა და ეპიდემიის შეჩერება. 1996 წელს საქართველოს მთავრობის დავალებით მცხეთა-თიანეთში აბრეშუმის პარკმხვევიას ეპიდემიური გავრცელების გამო დამზადებული და გამოყენებულია ტყის მავნებლის სქესის ფერომონიანი 80 000 ცალი მწერმჭერი, რამაც უზრუნველყო ეპიდემიის ჩაქრომა. ასევე პერიოდულად ბორჯომის სატყეო მეურნეობაში გამოიყენება ნაძვის მავნებლის მბეჭდავი ქერქიჭამიას სქესის ფერომონიანი მწერმჭერები, რომლებიც უზრუნველყოფენ მავნებლების გავრცელების პრევენციას.

არსებული საველე-საწარმოო გამოცდილებისა და ლაბორატორიული კვლევების საფუძველზე, საერთაშორისო ფირმების დახმარებით შესაძლებელია საქართველოს სოფლისა და ტყის მეურნეობებისათვის მინიმალურად აუცილებელი საშუალებებისა და პრეპარატების დამზადება ფართო ნომენკლატურით. ზემოთჩამოთვლილი ფერომონული პრეპარატები დღესაც აქტუალურია, განსაკუთრებით ტყის მავნებლის მბეჭდავი ქერქიჭამიას გავრცელების გამო. ასევე აქტუალურია აღმოსავლეთის და ვაშლის ნაყოფმჭამიების ფერომონული პრეპარატების გამოყენებაც ხეხილის, კურკოვნებისა და კაკლის ხის მავნებელთა საწინააღმდეგოდ. ყოველ შემთხვევაში ფერომონების გამოყენება მავნებელთა გავრცელების პროგნოზისა და ბრძოლისათვის მსოფლიოში აღიარებულია პრაქტიკაა და წარმატებით გამოიყენება მოწინავე ქვეყნების სოფლის და ტყის მეურნეობის წარმოებაში. საქართველოს ბაზრის სივიწროვის გამო ასეთი პრეპარატების დამზადება მხოლოდ მცირე მასშტაბით განისაზღვრება და შეიძლება ორგანიზებულ იქნეს ჩვენს ინსტიტუტთან. ასევე შესაძლებელია პირეტროიდული ინსექტიციდური კომპოზიციების დამზადება შემოტანილი აქტიური საწყისის გამოყენებით, რაც მომგებიანია თუნდაც მეზობელ თურქეთში ერთობლივი საწარმოების ეფექტურობის გათვალისწინებით.

მსოფლიო პრაქტიკაში სადღეისოდ თითქმის მთლიანად გამოიყენება უნივერსალური თხევადი სასუქები, რომელიც დამზადებულია მურანახშირიდან და ტორფიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების საფუძველზე. ორეტაპიანი სქემით შესაძლებელია სხვადასხვა დანიშნულების სასუქებისა და მიკროელემენტებიანი მკვებავი კომპოზიციების დამზადება, რაც აუცილებელია ყველა მცენარეული კულტურისათვის. საქართველოში არსებობს გამოცდილება და საჭირო ნედლეულიც; დაფინანსების შემთხვევაში არსებული საერთაშორისო გამოცდილების შესაბამისად დამზადდება სხვადასხვა დანიშნულების ჰუმინური მჟავის სასუქები (მაგ. ცტოსოლ-ის ტიპის). იგი აამაღლებს მარცვლეულის, ბოსტნეულის და ხილის მოსავალს, წარმოქმნის ტორფს, ამდიდრებს გამოფიტულ ნიადაგს, ხელს უწყობს ეკობალანსის შენარჩუნებას.

მცირემასშტაბიანი წარმოების ორგანიზაცია საშუალებას მოგვცემს ბაზრის შესაბამისად დაემაყოფილდეს სოფლის და ტყის მეურნეობების მოთხოვნები მცირე წარმოების ეფექტურობის შენარჩუნებით. გამოცდილების და მარკეტინგული შეფასების საფუძველზე შეიძლება საჭირო გახდეს სქესის ფერომონების წარმოება წელიწადში 5 კგ აქტიური საწყისის სიმძლავრით, უშრობი წებოს დამზადება 5-6 ტონა წელიწადში, პირეტროიდული ინსექტიციდის 2-3 ტონა აქტიურ კომპონენტზე გადათვლით, მკვებავი კომპოზიციების კონცენტრატი 10 ტონამდე წელიწადში. ეს რაოდენობა დააკმაყოფილებს სოფლის და ტყის მეურნეობის მინიმალურად აუცილებელ მოთხოვნებს. ჩვეულებრივ გარემოსათვის უსაფრთხო ადგილობრივ ბუნებრივ

ნედლეულზე დამზადებული პრეპარატების წარმოების ეკონომიკური ეფექტურობა მიღებულია - 1 დახარჯულ ლარზე 4-5 ლარის მოგება, თუმცა საწყის ეტაპზე შესაძლებელია ნაკლები ეფექტურობაც.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. З.Г.Чрелашвили, М.В. Мавров, А.В. Долидзе, А.О. Чижов, Э.П. Серебряков. Синтез полового феромона гроздовой листовертки по реакции Гриняра-Шлоссера. Изв.РАН, сер. хим., 1993, № 6, с. 1133-1137;
2. З.Г.Чрелашвили, М.В. Мавров, А.В.Долидзе, А.П.Воронков., Э.П. Серебряков. Синтез 7E,9Z-додекадиенил-1-ацетата, полового феромона *LOBESIA BOTRANA SCHIFF*. Известия Академии наук СССР, серия химическая, 1993, № 4, ст. 766-768;
3. იმიქაძე, ვ.კასრაძე, მ.ციცაგი, ა.დოლიძე. 3-მეთილ-2 ,მ,4 -დეკადიენის მჟავის გერანილის ეთერის – პოტენციური იუვენოიდის სინთეზი. საქ. მეცნ.აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2000, 26, № 1-2, გვ. 65-68;
4. Микадзе И., Цицаги М., Чедия Р., Долидзе А. О получении феромона и пиретроидного соединения на основе гераниола. Georgian Engineering News, 2000, № 2, ст. 120-122;
5. I.Mikadze, V. Kasradze, A. Dolidze. Biologically Active Compounds Based on Natural Alcohol Components. Bull. of the Georgian Academy of Sciences, 2001, 164, N3, p. 65-66;
6. Цицаги М., Церодзе Н., Пруидзе И., Микадзе И., Долидзе А., Новые препаративные формы половых феромонов. Инженерные новости Грузии, 2002, № 2, ст. 86-87.
7. მ. ციცაგი, რ. ჭეღია, ნ. წეროძე, ა. დოლიძე. ყურძნის ჭიის ფერომონის სინთეზის სქემის გაუმჯობესება. საქ. მეცნ.აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია., 2002 წ., 28, № 1-2, გვ. 194-196.
8. ნ. შალამბერიძე, ლ. ცხველაძე, ა. დოლიძე. მოლიფიცირებული პრეპარატი „ანტიპესტ“-ს გამოცდა ვაზის იმერულა ბალიშა და ფქვილისებრი ცრუფარიანების წინააღმდეგ დასავლეთ საქართველოში. საქ. სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2011, № 29, გვ. 97-100.
9. A.Dolidze, O.Lomtadze, and K.Ebraldize, P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Georgia. Protection of Fruits from Pest Diseases Applying Ecologically Safe Preparations. International Conference & Axhibition. Batumi-Spring-2010. Programme & Abstracts. May7-9, Batumi, Georgia. 2010. p.26-27.

DEVELOPMENT OF ECOLOGICALLY ACCEPTABLE AGRICULTURAL PREPARATIONS ON THE BASIS OF BIOLOGICAL PRINCIPLES

I. Mikadze, N. Kavtaradze, L.Dolidze, T.Dgebuadze, K.Kochiashvili, A.Dolidze
Iv.Javakhishvili Tbilisi State University/P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Some pesticides together with high efficiency have the ability to accumulate in ecosystems. On this basis, application of pesticides based on biological principles, as well as usage of natural materials in formulations is necessary. Ultimately it makes possible to increase the share of environmentally less dangerous means in the pesticides nomenclature. The nomenclature of the corresponding preparations for satisfaction of minimum essential requirements of the industry is

known and their manufacturing in local production in necessary volume with the maximum use of natural raw materials available in Georgia is possible.

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ СЕЛЬСКО-
ХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ
ПРИНЦИПОВ**

И. И. Микадзе, Н. А. Кавтарадзе, Л. А. Долидзе, Т. А. Дгебуадзе, К. Н. Кочиашвили,
А. В. Долидзе

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт
физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили*

РЕЗЮМЕ

Некоторые пестициды вместе с высокой эффективностью обладают способностью накапливаться в экосистемах. Исходя из этого, необходимо разработка пестицидов на основе биологических принципов, а также применение в препаративных формах природных материалов, что в конечном счёте даёт возможность увеличения доли экологически менее опасных средств в номенклатуре пестицидов. Известна номенклатура соответствующих препаратов для удовлетворения минимально необходимых потребностей отрасли и возможно их изготовление в местном производстве в необходимом объёме, максимальным использованием имеющегося в Грузии природного сырья.

ვაზის მავნებლების საწინააღმდეგო ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი

ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე, ავთანდილ დოლიძე, ნინო ლომთაძე

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, საქართველო, თბილისი, physorgchem@gmail.com

შემუშავებულია მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის, კომპოზიციური პრეპარატი “ანტიპესტი”, რომელიც გამოიცადა GWS-ის ვენახებში (თელავის რაიონი, სოფ. აკურა) ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ და მევენახეობის, მეღვინეობის და მებაღეობის ინსტიტუტის ექსპერიმენტალური ბაზის ვენახებში (ზესტაფონის რაიონის სოფ. ვაჭევი) ფქვილისებრი და იმერული ბალიშა ცრუფარიანების წინააღმდეგ. პრეპარატი მაღალეფექტურია ვაზის მავნებლებთან საბრძოლველად. “ანტიპესტით” დამუშავებული ყურძნიდან მომზადებული წვენი და ღვინო არ შეიცავს პრეპარატის ნარჩენ რაოდენობას.

უკანასკნელ წლებში ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტების წარმოების მიმართულებით გამკაცრებული მოთხოვნების უზრუნველყოფისათვის, აქტუალურია საქართველოს ეკონომიკისათვის მნიშვნელოვანი პროდუქტის - ყურძნის ეკოლოგიურად სუფთა მოსავლის მიღების სისტემის შემუშავება. აღნიშნული სისტემის პრაქტიკული უზრუნველყოფისთვის უაღრესად მნიშვნელოვანია ვაზის და ყურძნის მავნებლებთან ბრძოლის უსაფრთხო საშუალებების გამოყენება. ამავე დროს სასურველია პრეპარატი იყოს კომპლექსური მოქმედების, რათა შემცირდეს ვაზის მავნებლებისგან დაცვისთვის საჭირო აუცილებელი შეწამვის ჯერადობა და შესამისად ხარისხიანი პროდუქციის მიღებისთვის საჭირო მატერიალური და შრომითი დანახარჯები [1].

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, გასული საუკუნის 80-ანი წლებიდან მოყოლებული დღემდე, მეცნიერთა ჯგუფი პროფესორ ავთანდილ დოლიძის ხელმძღვანელობით მუშაობს მცენარეთა დაცვის უსაფრთხო საშუალებების შემუშავებასა და დანერგვაზე. 2009-2011 წლებში საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდი № GNSF/ST08/516 გრანტის შესრულების ფარგლებში მუშავებოდა პრეპარატი, რომელსაც ინსექტო-აკარიციდული თვისებების პარალელურად ექნებოდა რეპელენტური თვისებები. ამ მიზნით სინთეზურ პირეტროიდებთან კომპოზიციაში გამოიცადა სხვადასხვა ბუნებრივი ნაერთი, რომელთაც გარკვეული რეპელენტობა ახასიათებს ვაზის მავნებლების მიმართ და ამავე დროს თავსებადნი არიან სინთეზურ პირეტროიდებთან.

რეპელენტურ კომპონენტად ტერპენტინის ზეთის – წიწვოვანი მცენარეების ფისიდან მიღებული ბუნებრივი გამხსნელის (скипидар живичный), გამოყენების შემთხვევაში მიღებულ კომპოზიციის რეპელენტური თვისების შექმნასთან ერთად შესამჩნევად გაეზარდა აკარიციდული აქტივობა. აღნიშნულმა ფაქტმა განაპირობა სამუშაოები ვაზის მავნებლების საწინააღმდეგო მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის ეფექტური პრეპარატის შემუშავების მიმართულებით. პრეპარატის რეცეპტურულ შედგენილობაში სინთეზური პირეტროიდის მინიმალურად აუცილებელი რაოდენობის, ასევე კომპოზიციაში სინთეზური პირეტროიდისა და ტერპენტინის ზეთის ოპტიმალური თანაფარდობის დასადგენად მომზადდა ამ კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობის შემცველი შედგენილობები და გამოიცადა რეალურ გარემოში GWS-ის ვენახების (თელავის რაიონი, სოფ. აკურა) საცდელ ნაკვეთში, ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ [2].

ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპა იკვებება კვირტების, ფოთლების, ნორჩი ყლორტების უკრედების პლანქტისა და ქლოროფილის მარცვლებით. დაზიანებული ფოთოლი კარგავს მწვანე ფერს და ჯიშების მიხედვით იღებს მოყვითალო-მურა (თეთრი ჯიშები) ან წითელ (წითელი ჯიშები) ფერს. მავნებლის მიერ ძლიერ დაზიანებული ფოთოლი იკრუნჩხება და ნაადრევად ცვივა. მოზარდი ფოთლები ძარღვების დაზიანების გამო დეფორმირდებიან. ხშირად ყლორტებიც ხმება ან მუხლში გადატყდება.

ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპა თაობათა სიმრავლისა და კვერცხების სიუხვის გამო სწრაფად მრავლდება და ზოგიერთ წლებში, ცხელი და მშრალი ზაფხულის პირობებში, თვალსაჩინო ზარალსაც იძლევა.

ვენანში სავალე გამოცდები ჩატარდა ე.წ. „ცის გახსნის“ შემდეგ, როდესაც ნამხრევებზე გამოტანილი მწვანე ნორჩი ყლორტები და ფოთლები საუკეთესო, წვესავსე სუბსტრატია ტკიპებისა და სხვა მავნე ორგანიზმების მასობრივი გავრცელებისათვის.

საკვლევი ტერპენტინების ზეთის შემცველი კომპოზიციების ეფექტურობის გამოცდა მოხდა შემდეგო სქემით:

- 25% ციპერმეტრინის შემცველ პრეპარატ „არივო“-ს დაემატა ტერპენტინების ზეთის გათვლილი რაოდენობა და მიღებულ იქნა 20, 15, 10 და 5 % ციპერმეტრინის შემცველი კომპოზიციები;

- თითოეული კომპოზიციიდან მომზადდა 0.003, 0.005, 0.007 და 0.01 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარი (სულ თექვსმეტი ნიმუში);

- პრეპარატ „არივო“-დან მომზადდა მავნებლების საწინააღმდეგოდ ჩვეულებრივ რეკომენდირებული 0.01 %-ანი სამუშაო ხსნარი;

- ცდაში იყო ტერპენტინების ზეთისა და ციპერმეტრინის სხვადასხვა კონცენტრაციით შემცველი ხსნარები; ეტალონად – პრეპარატ „არივო“-დან მომზადებული 0.01 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარი; საკონტროლო - შეუწამლავი ვაზები.

სამუშაო ხსნარებით შეწამვლამდე ცდებისთვის შერჩეული ვაზების (ჯიში საფერავი) ფოთოლზე ტკიპების რიცხოვნება საშუალოდ იყო 8-9 ცალი.

წამლობის შემდეგ ჩატარებული აღრიცხვის შედეგების მიხედვით კომპოზიციაში ციპერმეტრინის შემცველობაზე მეტი რაოდენობის ტერპენტინების ზეთი გავლენას აღარ ახდენს მომზადებული სამუშაო ხსნარების აკარიციდულ აქტივობაზე. ტკიპების მთლიანი განადგურება დაფიქსირდა ტერპენტინების ზეთის შემცველი კომპოზიციების 0.007 და 0.01 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარები გამოყენების შემთხვევაში, ისევე როგორც ეტალონის – პრეპარატ „არივო“-დან მომზადებული 0.01 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარის შემთხვევაში. ტერპენტინების ზეთიანი კომპოზიციების 0.003 და 0.005 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარებით წამლობის შემდეგ მწვანე ნორჩ ყლორტებსა და ფოთლებზე ტკიპას რიცხოვნება საშუალოდ იყო შესაბამისად 2-4 ცალი და 0-2 ცალი.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე პრეპარატ „არივო“-ში ციპერმეტრინის შემცველობაზე 30-40%-ით ნაკლები პირეტროიდის შემცველობის ტერპენტინების ზეთიანი კომპოზიციის აკარიციდული აქტივობა „არივო“-ს აქტივობის დონეზეა. სავარაუდოა, რომ კომპოზიციის შემთხვევაში ადგილი აქვს სინერგიზმს და ტერპენტინები განსაზღვრავენ სინთეზური პირეტროიდის გაძლიერებულ მოქმედებას. ამ შემთხვევაში ტერპენტინების ზეთის შემცველ კომპოზიციურ პრეპარატში ძირითადი მოქმედი ნივთიერების კონცენტრაცია, საკმარისია მავნებლის განვითარების ციკლის ხანგრძლივობის უფრო დიდი პერიოდისთვის. ვიდრე პრეპარატ „არივო“-ში იგივე რაოდენობის პირეტროიდის შემცველობის შემთხვევაში,

შემუშავებული მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის, ტერპენტინების ზეთის შემცველი კომპოზიციური პრეპარატის, პირობითი სახელწოდებით „ანტიპესტი“-ს, ეფექტურობა შედარებულ იქნა GWS-ის ვენახებში აბლაბუდიან ტკიპასთან საბრძოლველად გამოყენებულ

პრეპარატების (“ენვიდორი” და “ტალსტარი”) ეფექტურობასთან. სავსე გამოცდები ჩატარდა პერიოდში, როდესაც ტკიპების რიცხოვნება ერთ ფოთოლზე საშუალოდ იყო 18-20 ცალი.

თანაბარ პირობებში ჩატარებული წამლობის შედეგების მიხედვით საცდელი პრეპარატის (“ანტიპესტი”) აკარიციდული ეფექტურობა ეტალონთან (“ენვიდორი”, “ტალსტარი”) შედარებით ოდნავ უკეთესია, კერძოდ “ანტიპესტი”-ს შემთხვევაში ერთ ფოთოლზე ტკიპას საშუალო რიცხოვნება არის 0-2 ცალი, ხოლო “ენვიდორი”-ს შემთხვევაში – 1-3 ცალი.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე ყურძნის აბლაბუდა ტკიპას საწინააღმდეგო წამლობები ვაზის ყვავილობის პერიოდში და გამოხორბელის ფაზაში შესაძლებელია ჩატარდეს “ანტიპესტი” სხვა ქიმიურ საშუალებებთან მონაცვლეობით. სრული ისრილობისა და ყურძნის სიმწიფის დასაწყისში (“შეთვალეზის” ფაზაში), მიზანშეწონილია, საჭიროების შემთხვევაში, მხოლოდ ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო “ანტიპესტი”-ს გამოყენებით, რაც გამორიცხავს ყურძნის შხამქიმიკატებით გაჯერება-დაბინძურებას.

პრეპარატი „ანტიპესტი” გამოიცადა ასევე ფქვილისებრი და იმერული ბალიშა ცრუფარიანების წინააღმდეგ მევენახეობის, მეღვინეობის და მებაღეობის ინსტიტუტის ექსპერიმენტალური ბაზის ვენახებში (ზესტაფონის რაიონის სოფ. ვაჭვევი) ჯიშებზე “ციცქა” და “ცოლიკოური” [3]. იმერეთის პირობებში ცრუფარიანები ძლიერ გავრცელებული და დიდად უარყოფითი სამეურნეო მნიშვნელობის მქონე მავნებელია. ცრუფარიანა სახლდება ფოთოლზე ძარღვების გასწვრივ. ინტენსიურად წუწნის მტევნის ყუნწს და მარცვალსაც. დაზიანებული ფოთოლი ყვითლდება, მტევნები ჭკნება და ძირს ცვივა. ცრუფარიანას ტკბილ წებოვან გამონაყოფზე სახლდება სიშავის გამომწვევი სოკო – კანოდიუმი, რომელიც აშავებს ვაზის მწვანე ნაწილებს, მტევნებს და ყურძენი უვარგისი ხდება გადასამუშავებლად. დაზიანებული ყურძნიდან ღებება მდარე ხარისხის ღვინო და საჭმელად უვარგისია. მავნებლის მიერ დაზიანებული ვაზი წლების მანძილზე ძლიერ კნინდება, ხმება და მოსავალი 70-75%-ით მცირდება. წელიწადში იძლევა 3-4 გენერაციას.

ცდების ჩასატარებლად გამოყოფილი და მონიშნული იყო ცრუფარიანებით დასახლებული დაავადებული ვაზები. კერძოდ, ფქვილისებრი ცრუფარიანას გავრცელების კერაში, ვაჭვევის №1 ნაკვეთში, ჯიშში ციცქა და იმერული ბალიშა ცრუფარიანას გავრცელების კერაში, ვაჭვევის №4 ნაკვეთში, ჯიშში ცოლიკოური. ცრუფარიანების წინააღმდეგ გამოიცადა კომპოზიციურ პრეპარატ “ანტიპესტი”-დან მომზადებული 0,005, 0,007 და 0,01 % ციპერმეტრინის შემცველი სამუშაო ხსნარები. ეტალონად აღებული იყო ტრადიციულად გამოყენებული “საფაგორი”-ს 0,2%-ანი სამუშაო ხსნარი. საკონტროლოდ აღებული გვექონდა შეუსხურებელი ვაზები. ცრუფარიანების სხვადასხვა ასაკის მატლების წინააღმდეგ ბრძოლა ჩატარდა ვაზის ფენოფაზებთან დაკავშირებით.

ცრუფარიანებით დასახლებული ვაზების საცდელი და ეტალონური სამუშაო ხსნარებით შეწამვლის შემდეგ ჩატარებული აღრიცხვის მონაცემებით (ცხრილი 1), ანტიპესტიდან მომზადებული სამუშაო ხსნარი, 0,01% ციპერმეტრინის შემცველობით, საკმაოდ ეფექტურია ცრუფარიანებთან საბრძოლველად. ცრუფარიანებთან ანტიპესტით ბრძოლის შემთხვევაში, მავნებლის სიკვდილიანობის მაჩვენებელი უკეთესია ვიდრე ტრადიციულად გამოყენებული “საფაგორის” შემთხვევაში.

საკონტროლო ვარიანტში ცრუფარიანების სიკვდილიანობის მაჩვენებელი განპირობებულია მავნებლის ბუნებრივი სიკვდილით. “ანტიპესტით” დამუშავების შემდეგ მცენარეზე ფიტოტოქსიკურობა არ აღინიშნა.

მებაღეობის, მევენახეობისა და მეღვინეობის ინსტიტუტის ცენტრალურ ლაბორატორიაში ჩატარებული GWS-ის და ვაჭვევის საცდელ ნაკვეთებიდან აღებული საფერავის, ციცქასა და ცოლიკოურის ჯიშის ყურძნიდან დამზადებულ ყურძნის წვენის ანალიზი (ცხრილი 2).

ცხრილი 1. ცრუფარიანებთან ბძოლის ეფექტურობა “ანტიპესტი”-ს გამოყენებით

მაგნებელი	ვაზების ჯგუფი	გამოყენებული პრეპარატი	მაგნებლის სიკვდილიანობა %
ფქვილისებრი ცრუფარიანა	საცდელი	ანტიპესტი 0.005%	70.5
		ანტიპესტი 0.007%	80.0
		ანტიპესტი 0.01%	95.9
	ეტალონი	საფაგორი 0.2%	95.3
იმერული ბალიშა ცრუფარიანა	საცდელი	ანტიპესტი 0.005%	70.9
		ანტიპესტი 0.007%	82.0
		ანტიპესტი 0.01%	93.7
	ეტალონი	საფაგორი 0.2%	92.3
ფქვილისებრი და იმერული ბალიშა ცრუფარიანა	საკონტროლო		1-2

ცხრილი 2. საცდელი და ეტალონის ნიმუშებიდან მიღებული ყურძნის წვენის ძირითადი მახასიათებლები

ვაზის ჯიში	ნიმუში	შაქარი, %	ტიტრული მჟავიანობა გ/დმ ³	ციპერმეტრინის შემცველობა
საფერავი	საცდელი	26,8	8,76	არ შეიცავს
	ეტალონი	27,1	8,5	–
ცოლიკოური	საცდელი	20,9	6,45	არ შეიცავს
	ეტალონი	21,0	5,62	–
ციცქა	საცდელი	17,5	6,2	არ შეიცავს
	ეტალონი	16,2	6,97	–

მიღებული შედეგების თანახმად საცდელი (“ანტიპესტი” დამუშავებული) და ეტალონური (ტრადიციულად გამოყენებადი პრეპარატებით დამუშავებული) ვაზებიდან მიღებული ყურძნიდან მომზადებულ წვენის ძირითადი მახასიათებლების მაჩვენებლებს შორის მცირე განსვავებაა. ამავე დროს საცდელ ნიმუშებში არ დაფიქსირდა პრეპარატ “ანტიპესტი”-ს მომქმედი ნივთიერების - ციპერმეტრინის ნაშთი [4].

პრეპარატ “ანტიპესტი” დამუშავებულ საცდელ ვაზებზე მოკრეფილი ყურძნიდან და ეტალონურ (წარმოებაში გამოყენებული პრეპარატებით დამუშავებულ) ვაზებზე მოკრეფილი ყურძნისგან მიღებული ღვინომასალების ძირითადი პარამეტრების ანალიზის შედეგების მიხედვით, მაჩვენებლები ერთმანეთისგან მნიშვნელოვნად არ განსხვავდება (ცხრილი 3).

ცხრილი 3. საცდელი და ეტალონის ნიმუშებიდან მიღებული ღვინომასალების ძირითადი პარამეტრები

ვაზის ჯიში	ნიმუში	ეთილის სპირტი მოც. %	შაქარი გ/ლ	ტიტრული მჟავიანობა გ/ლ	აქროლადი მჟავები გ/ლ	დაყვანილი ექსტრაქტი გ/ლ	ციპერმეტრინის შემცველობა
საფერავი	საცდელი	13,21	1,0	7,56	11,2	22,7	არ შეიცავს
	ეტალონი	13,95	10,9	7,15	1,3	22,9	
ცოლიკოური	საცდელი	11,1	1,5	5,8	0,4	17,3	არ შეიცავს
	ეტალონი	11,9	2,0	5,1	0,35	17,0	
ციცქა	საცდელი	9,9	0,9	6,5	0,5	16,8	არ შეიცავს
	ეტალონი	9,7	0,8	6,6	0,6	16,2	

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ შემუშავებული მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის, ტერპენტინების ზეთის შემცველი კომპოზიციური პრეპარატის “ანტიპესტი“-ს დოზები და შესხურების ვადები ოპტიმალურად იყო დადგენილი. აღნიშნული საშუალება უარყოფით გავლენას არ ახდენს, როგორც ყურძნის წველის, ასევე ღვინომასალების ქიმიურ შემადგენლობაზე და რაც ძალზე მნიშვნელოვანია, მზა პროდუქციაში არ აღინიშნება გამოყენებული პრეპარატების ნაშთები. მევენახეობის, მეღვინეობის და მებაღეობის ინსტიტუტის მიერ პრეპარატი “ანტიპესტი” რეკომენდირებულია ფართო გამოყენებისთვის, განსაკუთრებით სრული ისრიმობისა და ყურძნის სიმწიფის დასაწყისში ვაზის მავნებლების წინააღმდეგ საბრძოლველად.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე, ავთანდილ დოლიძე, ნინო ლომთაძე ვაზის მავნებელ დაავადებების საწინააღმდეგო შედარებით უსაფრთხო საშუალებების შდემუშავება და გამოცდა ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის წარმოებისთვის. პეტრე მელიქიშვილისფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, 2011, გვ. 138-141.
2. თარალაშვილი ლ., ლომთაძე ო., ცხვედაძე ლ. ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ მოდიფიცირებული ინსექტო-აკარიციდის “ანტიპესტი“-ს გამოცდის შედეგები 2009-2010 წლებში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2010, №28, გვ. 95-99.
3. შალამბერიძე ნ., ცხვედაძე ლ., დოლიძე ა. მოდიფიცირებული პრეპარატ “ანტიპესტი“-ს გამოცდა ვაზის იმერულა ბალიშა და ფქვილისებრი ცრუფარიანების წინააღმდეგ დასავლეთ საქართველოში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2011, №29, გვ. 97-100.
4. შუბლაძე ლ., დოლიძე ა., ლომთაძე ო., ცხვედაძე ლ. პრეპარატების “ანტიპესტი“-ს და “თუთიის დიჰიდროფოსფატი“-ს ნარჩენი რაოდენობების განსაზღვრა ყურძნის წვენსა და ღვინოში. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, №4, გვ. 503-505.

NEW INSECTO - ACARICIDAL PREPARATION AGAINST GRAPE PESTS

O. Lomtadze, L. Tskhvedadze, A. Dolidze, N. Lomtadze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Tbilisi State University

SUMMARY

New composite preparation "Antipesti" with low environmentally threat developed. Field tests have shown high efficiency against grape spider mite (*Schizotetranychus viticola* Reck.), grape mealybugs (*Pseudococcus citri*) and Imeretian grape Coccidae (*Neopulvinaria imeretina* Hadz). Wine and juices made from grapes which is sprayed "Antipest", do not contain trace amounts of the preparation.

НОВЫЙ ИНСЕКТО-АКАРИЦИДНЫЙ ПРЕПАРАТ ПРОТИВ ВРЕДИТЕЛЕЙ ВИНОГРАДА

О.Г. Ломтадзе, Л.П. Цхведадзе, А.В. Долидзе, Н.О. Ломтадзе
*Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили, Институт
физической и органической химии им. П. Меликишвили*

РЕЗЮМЕ

Разработан новый композиционный препарат с малой экологической нагрузкой «Антипест». Полевые испытания показали высокую эффективность препарата против виноградного паутинного клеща (*Schizotetranychus viticola* Reck.), виноградного мучнистого червеца (*Pseudococcus citri*) и имеретинской виноградной подушечницы (*Neopulvinaria imeretina* Hadz). Вино и сок, приготовленные из обработанного «Антипестом» винограда не содержат остаточное количество препарата.