

RESEARCH INTO THE PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOILS IN THE TERRITORY OF OIL INDUSTRIAL OPERATIONS**F. G. Aliyev, N. E. Suvarov**

Azerbaijan Architecture and Construction University

Keywords: soil, hydrocarbons, heavy metals, phenols, potential ecological risk

It is well known that production, refining and transportation of oil and gas resources result in the release of a large amount of hazardous substances into the environment. Like other hydrocarbon rich areas, this problem is also characteristic for the Republic of Azerbaijan. Both anthropogenic and natural sources are responsible for environmental pollution during oil-gas operations. Crude oil, natural gas, produced water and rocks are natural sources of pollution. Usually, the rocks produced during well drilling are rich in heavy metals and organic substances. All fractions of crude oil constitute of certain amounts of trace elements. About 10^{-3} % toxic metals (V, Ni, Fe, Co, Cr, Zn, Cu, Hg and Sb, etc.) and halogens are found in the asphaltene fraction of oils. V and Ni are most frequently found metals in the asphaltene-tar fraction of oils. Some of metals are in the form of salts of organic acids, and others in the form of chelate complexes. Increased amounts of Fe, Cr and Ni are observed in the composition of crude oil produced in the Azerbaijan oil fields [1-4].

Among other natural pollutants, produced waters are more hazardous for the environment. They contain various ions, oil and dissolved gases – CO_2 and H_2S . Both the oil polluted rocks and produced waters released to the environment cause pollution of the ecosystem components, first of all soil cover. The rocks obtained from oil extraction may

contain 1-5% even 10% hydrocarbons [2]. Depending on the pollution level, they can form complex substances with Fe and Al ions and various soluble complexes thus leading to the reduction of the content of important minerals in soil. Light fractions of hydrocarbons easily migrate to deeper sections of soil, and therefore, increased content of heavy fractions of hydrocarbons are accumulated in the upper layers. The heavy fraction of hydrocarbons are toxic and degrade difficultly, and the rehabilitation of productive layers of soil is long-term process.

Drilling solutions and drill cuttings are by volume the largest anthropogenic waste discharged when exploring and development of oil fields. Drilling solutions are essential for drilling, because they maintain a pressure balance between the well bore and the geological formation, lubricate and cool the drill bit, and carry drill cuttings to the surface for disposal. Mixed with crude oil and produced water they became rich in hydrocarbons. Besides, man-caused pollutants include water-oil emulsions, corrosion inhibitors, surface active agents, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, HCl, KCl, NaOH, NH_4OH , various polymers and mechanical mixtures, etc. [5].

The aim of this work was to study the impact of oil industrial activities on the physico-chemical characteristics of soils in one

of the arid regions of the republic– Shirvan industrial zone.

Soil samples were collected from 4 distinct sites of the study area. The depth of soil sampling was 0 –0,2 m. Holes were dug mechanically with special portable instrument designated for this purpose.

The samples were analyzed for pH, reduction-oxidation (redox) potential, organic carbon, total petroleum hydrocarbons (TPH), poly-aromatic hydrocarbons (PAH), phenols, nitrogen (N_{total}), phosphor (P_{total}) and heavy metals – cadmium (Cd), chromium (Cr), mercury (Hg), copper (Cu) and nickel (Ni). Analyzes were performed by standard methods [6]. pH, and redox were measured using pH-meter and redox meter, respectively. Organic carbon was determined by titration method. Some of parameters including phenols, nitrogen (N_{total}) and phosphor (P_{total}) were analyzed by photometric methods. The content of TPH was determined by gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and the content of PAH was determined by gas chromatography- mass spectrometer (GC-MS). Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) method was used in the analysis of heavy metals, except Hg that was analyzed by Cold Vapor Atomic Fluorescence (CVAf) method.

In addition, ecological risk index of the abovementioned heavy metals were calculated with regard to potential hazard for ecosystem.

The potential ecological risk of toxic heavy metals measured in this site was evaluated using the ecological risk index (RI) introduced by Hakanson [7]. The RI was calculated as the sum of risk factors of the heavy metals. The formula used for the calculation of the ecological risk index is:

$$RI = \sum E_i$$

where E_i –the single risk factor for heavy metal i , and is defined as:

$$E_i = T_i f_i = T_i \frac{C_i}{B_i}$$

where T_i is the toxic –response factor for heavy metal i . The ratio f_i is the metal pollution factor calculated from the measured concentration C_i and the background concentration B_i of metal in soils. The T_i values for Hg, Cd, Cu, Cr and Ni are 40, 30, 5, 2 and 5, respectively.

The results derived from laboratory analyses are provided in Table 1. The data presented in the table shows the generalized results of 5 analyzes. The analyses showed that the content of TPH in the study sites were variable and ranged from a minimum 5,4 to a maximum 568 $\mu\text{g/g}$. It is known, that high concentration of petroleum hydrocarbons reduces microbial activity and weakens natural self-purification capacity of soils [8]. The results presented in the table indicate that the amounts of hydrocarbons in the soil samples were not higher than both the background level (100 mg/kg) and the hygienic norms (1000 $\mu\text{g/g}$) during our studies and the site can be considered as unpolluted. Nevertheless, it should be noted, that after reaching the ground, the volatile hydrocarbon fractions evaporate. Oil and oil products are characterized by high migration ability. The light fractions of hydrocarbons can easily penetrate into deep horizons of soil and reach ground waters. In anaerobic conditions, they can persist for a long time, which is a great danger to the ecosystem [2, 9].

Table 1.

The results of analyses of soils in the territory oil gas fields in one of the Shirvan industrial zone

Parameters	Unit of measure	Study stations			
		S1	S2	S3	S4
pH		8,1	8,9	8,2	8,3
Redox	mV	-53	-100	-58	-64
Org. carbon	%	0,42	0,51	0,40	0,40
N _{total}	mg/kg	2,9	1,7	0,65	5,80
P _{total}	mg/kg	27	72	35	37
Phenols	mg/kg	0,1452	0,1435	0,1417	<0,1417
THC	µg/g	568	28,5	23	5,4
PAK	ng/g	342,4	19,5	16,2	3,9
Cr	mg/kg	73	60,7	35	67
Ni	mg/kg	62	71	47	69
Cu	mg/kg	188	45	38	40
Cd	mg/kg	0,52	0,36	0,31	0,25
Hg	mg/kg	0,0082	0,0047	0,0058	0,0460

The aim of soil chemical monitoring should account for not only the presence of the contaminants, but also their influence on the soil quality and self-purification capability as well as the migration of chemical elements. The following parameters significantly affect the migratory streams of substances and elements: acidity and alkalinity of soils, oxidation-reductive mode, the content of humus and the presence of readily soluble salts. For natural pure soils, the pH values equal 4,5-6,5. This acidity provides the self-purification properties of soil and decreases the negative effect of toxic metals in case of soil pollution. The analyses have shown alkaline character of

in the study site. The pH values in the studied samples ranged from 8,1 to 8,9.

According to the authors [5,10], increased pH values result in the decrease of a nitrogen content of soil leading to the deterioration of buffer properties of soil. The carbon/nitrogen ratio (C/N ratio) is an important parameter determining soil quality. The value of C/N ratio for pure soils is 10. Table 1 shows that the C/N ratio in all samples exceeded this value by tens orders during the studies.

The data indicate that the content of phenols in the soil samples of all the study stations was almost equal, about 0,14 mg/kg, that is lower than their hygienic norm of 1,0

mg/kg. But, phenol and its derivatives are belonging to the group of less stable compounds in soil. They are oftenly found in the industrial and domestic wastewaters and formed during the oxidation of aromatic hydrocarbons contained in oil. The rate of phenols decomposition in soils is very high. So, after 6 days, they are not observed in soil. It should be noted that the absence of phenols in soil is not associated with their decomposition or transformation. Phenols can be absorbed by the clay minerals forming complex substances with metals. Compared to the clay soils saturated with aluminum, copper and calcium ions, the soils rich in iron ions absorb phenols relatively well.

Analysis of the data derived from heavy metal analysis shows unequal distribution of metals in the territory. This difference may be associated with their pollution sources. As can be seen from Table 1, the content of Cu, Cr and

Ni significantly exceeded their maximum permissible concentrations (MPC) – 3, 6 and 4 mg/kg, respectively. The data shows no exceeding of permissible levels in the concentrations of Cd and Hg, which MPC established by the national legislation are 1,0 and 2,1 respectively. Unlike hydrocarbons, heavy metals are not degradable and getting in the environment they can cause serious threat to all the ecosystem components, including human health. Therefore, there is a need to identify the degree of heavy metal pollution in ecosystem, while evaluating potential ecological risk posed by individual elements [11]. For this purpose, ecological risk indexes were calculated for the studied heavy metals. According to their effects on the environment, these metals are categorized as highly dangerous. The results of calculations are presented in Table 2.

Table 2.

The calculated values of potential ecological risk of heavy metals for the study stations

Stations	E_i indexes of metals					$\sum E_i$
	Hg	Cd	Cu	Cr	Ni	
S1	0,82	5,2	9,4	3,7	6,9	26,0
S2	0,47	3,6	2,3	3,1	7,9	17,4
S3	0,58	3,1	1,9	0,9	5,2	11,7
S4	4,60	2,5	2,0	3,4	7,7	20,2

According to the classification of heavy metal pollution levels in soil based on E_i values, the study area falls within the category of low potential ecological risk ($E_i < 40$) [7]. The territory of station S1 can be characterized with relatively high risk of heavy metals, particularly with regard to Cu and Cd. The highest E_i value of most toxic metal Hg was

observed in station S4 indicating that the site is impacted by the anthropogenic source of this metal. Station S3 is characterized by lowest ecological risk from heavy metals. Despite the fact that the calculated E_i values of metals showed low potential ecological risk, considering the high content of heavy metals in all the analysed soil samples this index can be

increased due to future developments and other anthropogenic sources.

Based on the results of this study, we can conclude that the content of total hydrocarbons in the soils of the investigated territory is within the permissible limits. Small amounts of nitrogen in the samples indicate the loss of buffer properties of soils. Increasingly

high concentrations of such heavy metals as Cr, Ni and Cu are recorded in the soils of the whole study site. Overall, the studies have shown that along with oil industrial waste the territory is subject to the influence of other anthropogenic sources. All these factors should be studied in detail and taken into account in order to find the right method for land reclamation.

References

1. Karabyn V.V., Yarontovsky O.G. Sources of microelemental pollution of landscape during drilling of oil boreholes in prekarpathian region. Problems of applied chemistry, 1999, pp. 89-93.
2. Sadiqov A. S., Xəlilov İ. B. Ekologiya və ətraf mühitin mühafizəsi. Bakı, 2009, 268 s.
3. Мухтаров А. К. Загрязнение природной среды, связанные с нефтью и нефтепродуктами. Нефть и газ, 2000, № 2, с. 114-117
4. Мирбабаев М. Ф. Микроэлементный состав нефтей по данным нейтронно-активационного анализа. Химия и технология топлив и масел, №5, 1997, с. 46-47.
5. Khalilova H. Kh. The impact of industrial waste on the physicochemical properties of soil and surface waters in the territory of Absheron oil fields. PPOR, vol.17, №3, pp. 218-225.
6. USEPA Test Methods for Evaluating Solid Wastes, 1986.
7. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. J. Water. Res., 1980, 14 (8), pp. 975-1001.
8. Leahy J. G., Colwell, R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. J. Microbiological reviews. 1990. V.54. P. 305-315.
9. Konecny F., Bohacek Z., Muller P. et al. Contamination of soils and groundwater by petroleum hydrocarbons and volatile organic compounds – Case study: Elslav Brno. Bulletin of Geosciences, 2003, v. 78, № 3, p. 225-239
10. Sarapulova G., Fedotov K. New approaches to the estimation of the geosystem properties transformation technogenesis. Journal of Physics: Conference series 416 (2013) IOP Publishing, 2015, pp.1-7.
11. Khalilova H. Kh., Mammadov V. A. Assessing the anthropogenic impact on heavy metal pollution in soils and sediments in urban areas of Azerbaijan's oil industrial region. Pol. J. Environ. Stud., 2016, vol. 25, № 1, pp. 159-166.

Neft sənaye əməliyyatları zonasında torpaqların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi

F. Q. Əliyev, N. E. Suvarov

Məqalə karbohidrogen yataqlarının işləndiyi ərazilərdə torpaqların keyfiyyətinin dəyişməsi probleminə həsr olunub. Şirvan sənaye zonasında torpaqların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənmək üçün aparılmış laboratoriya analizlərinin nəticələri verilir. Nəticələr tədqiqat zamanı torpaq nümunələrində karbohidrogenlərin miqdarının respublikanın neftlə çirklənmiş torpaqları üçün qəbul olunan fon səviyyəsindən artıq olmadığını göstərir. Bütün tədqiqat stansiyalarından götürülmüş torpaq nümunələrində ağır metalların yüksək miqdarı qeydə alınmışdır.

Açar sözlər: torpaq, karbohidrogenlər, ağır metallar, fenollar, potensial ekoloji risk

Исследование физико-химических свойств почв на территории нефтяных промышленных операций

Ф. Г. Алиев, Н. Э. Суваров

В работе рассматриваются проблемы изменения качества почв в зонах разработки углеводородных ресурсов. Представлены результаты лабораторных анализов, проведенных для изучения физико-химических свойств почв на территории одного из нефтяных предприятий Ширванской зоны. Результаты анализов показали, что во время исследований содержание углеводородов в образцах почв не превышало фоновой концентрации, принятой для нефтезагрязненных почв республики. Высокие уровни токсичных тяжелых металлов были обнаружены во всех почвенных образцах исследованной территории.

Ключевые слова: почва, углеводороды, тяжелые металлы, фенолы, потенциальный экологический риск

TO THE ISSUES OF ATMOSPHERE POLLUTION BY GREENHOUSE GASES AND OTHER HARMFUL EMISSIONS

H. Kh. Khalilova, A. S. Ibadli

Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences
Azerbaijan Architecture and Construction University

Keywords: greenhouse gases, atmosphere emissions, global warming potential, stratospheric ozone depletion, acid rains

One of the critical challenges facing the mankind in the 21st century is the protection of the environment for future generations. Environmental pollution is the inevitable result of human development, which has become a great concern worldwide by causing sea level dynamic due to the global climate warming, the destruction of natural landscapes, architectural memorials as well as various constructions due to the acid rains and increased ultraviolet radiation due to the increase of the ozone layer depletion. Continuous exploitation of natural resources over a long period of human civilization has led to the disruption of the ecological balance between different components of ecosystem. Both the scientific - technological progress and consequent industrial developments has considerably increased the amount of discharges to the environment [1-4].

As a result of atmospheric processes, the air pollutants emitted from natural and anthropogenic sources are distributed to large territories throughout the world. The pollutants taken by airflow in the form of particles can be transported to wide distances and in certain conditions accumulate in soils, waters and sediments. Therefore, atmospheric emissions play a significant role in the pollution of other ecosystem components - water and soil systems. Acid rains, stratospheric ozone

depletion, greenhouse effect and climate change are the most important global problems relating to air pollution [5-9].

Air pollution can be caused by natural and anthropogenic sources. Volcanic eruptions, forest fires, mineral gas, natural radioactivity and many biological processes are natural sources of atmospheric pollution. There are two anthropogenic sources of atmospheric pollution –stationary and mobile. Among the stationary sources, emissions from large factories, oil-gas production, refining and petrochemical enterprises, thermoelectric power stations and other industrial facilities, as well as waste incineration and open torches significantly affect the air quality [10].

In the industrial cities, the main harmful substances emitted to the atmosphere are: sulfur dioxide (SO₂), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO, NO_x and others), methane (CH₄) and other hydrocarbons (HC), solid particulates, industrial dust and soot, etc.

Transport is the mobile source of atmosphere pollutants. Transport emissions include exhaust pipe gases, evaporation of the raw gas of fuelsystems and others.

The exhaust gases include:

1. Combustion products of fuel (CO₂, H₂O, NO_x);
2. Products of incomplete combustion (CO);

3. Unburned fuel and decomposition products (HC and phosphorus) and particulates;
4. The products of combustion of fuel additives (Pb compounds);
5. The products of combustion of impure materials and sulfur oxides;
6. The materials getting in the air from the chemical ingredients in the combustion chamber.

As a result of incomplete combustion of hydrocarbons over 100 different types of gases can be found in the composition of the exhaust gases. Methane and ethylene from aliphatic hydrocarbons, aromatic benzene and

cyclohexane from alicyclic hydrocarbons are more frequently observed in the exhaust gas composition.

On the environment, airborne particles also act in a negative way. Particles are the mass of individual particles (aerosols) in the atmosphere with macroscopic and submacroscopic dimensions (0,5 mkm and less). In the environment, particles cause allergic, bronchial and cancerous diseases of people.

The major atmosphere pollutants causing harm to the ecosystem and their potential sources are shown in table 1.

Table 1.

Atmosphere pollutants and their potential sources

Pollutants	Main emission sources
Carbon oxides: dioxide– CO ₂ , mono-oxide – CO	stationary and mobile combustion of fossil fuel, forestry and land use
Sulphur compounds: SO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₄	power plants and energy production enterprises working with fossil fuels and refineries
Nitrogen compounds: N ₂ O-NO _x , NO ₂ , HNO ₃	transport, agriculture, waste management, energy-related and other industrial fields
Halogenides: fluorides, chlorides, chlorofluorocarbon (CFC) compounds – HFC, PFC and SF ₆	electrical transmission and distribution systems, semiconductor manufacturing, metal (Al, Mg) production and processing and insecticides, etc.
Hydrocarbons: aliphatic - methane (CH ₄), ethylene (C ₂ H ₄); alicyclic- cyclohexane; aromatic- benzene and polyaromatic hydrocarbons (PAH)	CH ₄ – landfills, natural gas and petroleum systems, wastewater treatment, agricultural activities and fuel combustion, etc.; Other hydrocarbons – oil-gas, petrochemical and power industries, stationary and mobile combustion
Metals: Pb, Cd, Hg, As, Ni, Sn, Cr, V and Ti, etc.	Transport, oil and metals industries and others
Photochemical products (photo-oxidants) photochemical smog, olefins, aldehydes, ozone, benzo-pyrene, acetyl peroxy nitrate (PAN), benzoyl peroxy nitrate (PB ₂ N)	transport and many anthropogenic sources
Solids: dust, fly ash, and gravel	Power stations and industrial enterprises

Greenhouse gases – CO₂, CH₄, water vapor, halocarbons (chlorofluorocarbons, hydrofluorocarbons and perfluorocarbons), sulfur hexafluoride (SF₆), nitrous oxide (N₂O) and ozone – are primarily responsible for the global challenges such as climate change, stratospheric ozone depletion and acid rains. Greenhouse gases warm the Earth by absorbing energy and slowing the rate at which the energy escapes to space. They act like a blanket insulating the Earth. Analysis of the data presented in table 1 shows that the activities directly or indirectly associated with energy contribute to the production of CO₂ and other greenhouse gases.

Although some of the direct greenhouse gases CO₂, CH₄ and N₂O can occur naturally in the atmosphere, human activities have significantly changed their atmospheric concentrations. From the pre-industrial era (i.e., ending about 1750), concentrations of these greenhouse gases have increased globally by 35, 143 and 18 percent, respectively. Several classes of halogenated substances that contain chlorine, fluorine or bromine are also greenhouse gases, but they are, for the most part, solely a product of industrial activities. As stratospheric ozone-depleting substances (ODSs), CFCs, HCFCs and halons are covered under the Montreal Protocol That Deplete the Ozone Layer. Some other fluorine-containing halogenated substances – hydrofluorocarbons (HFCs), perfluorocarbons (PFCs) and sulfur hexafluoride (SF₆) – do not deplete stratospheric ozone, but are potent greenhouse gases [11-13].

There are also several gases that do not have a direct global warming effect but directly affect terrestrial and/or solar radiation absorption by influencing the formation or destruction of greenhouse gases, including tropospheric and stratospheric ozone. These gases include carbon-monoxide (CO), nitrogen

oxides (NO_x) and non-methane volatile organic substances (NMVOCs). Aerosols, which are extremely small particles or liquid droplets, can also affect the absorptive characteristics of the atmosphere.

Beginning in the 1950s, the use of CFCs and other ODSs increased by nearly 10 percent until the mid-1980s, when international concern about the ozone depletion led to the entry into force of the Montreal Protocol. In recent years, the use of ODS substitutes, such as HFCs and PFCs, has grown as replacements for CFCs and HCFCs. Accordingly, atmospheric concentrations of these substitutes have been growing [11].

Two key ways in which these gases differ from each other are their ability to absorb energy (their "radiative efficiency"), and how long they stay in the atmosphere (also known as their "lifetime").

In order to compare the ability of each greenhouse gas to trap heat in the atmosphere relative to another gas the concept of global warming potential (GWP) have been developed. Specifically, GWP is a measure of how much energy the emissions of 1 ton of a gas will absorb over a given period of time, relative to the emissions of 1 ton of carbon dioxide (CO₂). GWP and atmospheric lifetimes of greenhouse gases are provided in Table 2 [14]. GWP of greenhouse gases were calculated using methodologies consistent with those recommended in the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [15].

The larger the GWP, the more that a given gas warms the Earth compared to CO₂ over that time period. The time period usually used for GWPs is 100 years. GWPs provide a common unit of measure, which allows analysts to add up emissions estimates of different gases (e.g., to compile a national GHG inventory), and allows policymakers to compare emissions reduction opportunities across sectors and gases.

- CO₂, by definition, has a GWP of 1 regardless of the time period used, because it is the gas being used as the reference. CO₂ remains in the climate system for a very long time: CO₂ emissions cause increases in atmospheric concentrations of CO₂ that will last thousands of years.
- Methane (CH₄) is estimated to have a GWP of 21 over 100 years. CH₄ emitted today lasts about a decade on average, which is much less time than CO₂. But CH₄ also absorbs much more energy than CO₂. The net effect of the shorter lifetime and higher energy absorption is reflected in the GWP. The CH₄ GWP also accounts for some indirect effects, such as the fact that CH₄ is a precursor to ozone, and ozone is itself a GHG.
- Nitrous Oxide (N₂O) has a GWP about 300 times that of CO₂ for a 100-year timescale. N₂O emitted today remains in the atmosphere for more than 100 years, on average.
- Chlorofluorocarbons (CFCs), hydrofluorocarbons (HFCs), hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), perfluorocarbons (PFCs), and sulfur hexafluoride (SF₆) are sometimes called high-GWP gases because, for a given amount of mass, they trap substantially more heat than CO₂.

Table 2.

GWPs and atmospheric lifetimes of greenhouse gases

Gas	100-year GWP ¹	20-year GWP	500-year GWP	Lifetime (years)
CO ₂	1	1	1	50—200
CH ₄ ²	21	56	6,5	12±3
N ₂ O	310	280	170	114-120
HFC-23	11,700	9,100	9,800	264
HFC-125	2,800	4,600	920	32,6
CF ₄	6,500	4,400	10,000	50,000
C ₂ F ₆	9,200	6,200	14,000	10,000
C ₄ F ₁₀	7,000	4,800	10,000	2,600
C ₆ F ₁₄	7,400	5,000	10,700	3,200
SF ₆	23,900	16,300	34,900	3,200

Note: 1. GWPs used here are calculated over 100 years time horizon; 2. The CH₄ GWP includes the direct effects and indirect effects due to the production of tropospheric ozone and stratospheric water vapor. The indirect effect due to the production of CO₂ is not included.

As one of the industrialized countries of the world, the problem of atmosphere pollution also applies to Azerbaijan. Due to the decline

in several industrial activities, since 1990, the level of gases emitted to the atmosphere in Azerbaijan began to decrease. However, both

intensive development of hydrocarbon resources and the growth of the number of vehicles have reversed this trend. Table 3 presents the change in the amount of greenhouse gas emissions from stationary sources in Azerbaijan from 2000 to recent years [16-18].

As can be seen from table 3, compared to 2000, the amount of greenhouse gas emissions from stationary sources has increased to some extent in recent years. According to the latest data from the relevant government bodies, significant part of the total emissions in the country accounted for vehicles (see picture 1) [18].

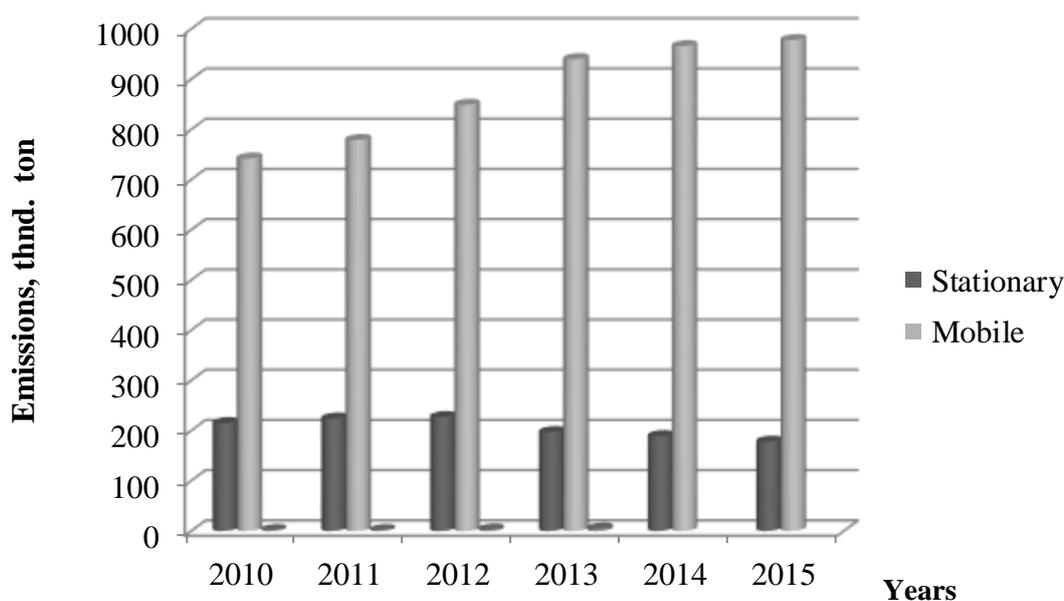
Depending on the energy carrier used, harmful substances of different composition are emitted into the atmosphere. For example, as a result of complete combustion of natural gas, carbon dioxide (CO₂) and H₂O water are produced. SO₂, NO and CO are produced when coal, oil and oil products are burned. In the atmosphere, SO₂ and NO₂ react with droplets of water forming sulfuric and nitric acid, which are called acid rains. For a long time, the effects of nitrogen oxides were ignored or incorrectly assessed. 95% of nitrogen oxides are emitted into the atmosphere in the form of monoxide (NO) and the latter is oxidized to nitrogen dioxide (NO₂).

Table 3.

The amount of greenhouse gas emissions in Azerbaijan in recent years (CO₂ equivalents million ton)

Source	Years						
	2000	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Energy	33,0	36,6	37,4	39,3	38,2	39,1	38,5
Industrial processes	0,6	2,1	2,9	3,0	3,1	3,2	3,1
Agriculture	5,4	7,2	7,1	7,0	6,9	7,1	7,2
Land use, land use change and forestry ¹	-4,9	- 5,4	- 5,4	- 5,4	- 5,4	- 5,5	- 5,5
Waste	1,8	2,3	2,4	2,5	2,5	2,6	2,6
Aggregated GHG emissions per square kilometer, thsn.ton/km ²	414,5	494,2	512,7	535,8	523,1	537,0	530,0
Aggregated GHG ² emissions per capita, ton/capita	4,5	4,8	4,9	5,1	4,9	4,9	4,8
Aggregated GHG emissions per unit of GDP ³ , ton/thsd.manat ⁴	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Note: 1. GHG-greenhouse gas; 2.Minus is used for indication of absorption of gas creating heat effect;
3. GDP-gross domestic production; 4. By purchasing power parity prices of 2011.



Pic. 1 The change of the amount of atmosphere emissions from stationary and mobile sources in Azerbaijan from 2010 to 2015 years

The effect of nitrogen oxides on the environment is explained by the following three mechanisms [10]:

1. In gaseous form NO and NO₂ through the pores penetrate into the plant, promoting its rapid growth and reducing the resistance to other factors. Studies of some plants in the environment of NO₂ and O₃ have shown that their combined effect can be more harmful than each one separately.
2. The gas components of hydrocarbons, ozone and nitrogen oxides (NO, NO₂) in the troposphere react with each other and form secondary pollutants - photochemical products. The main photochemical products are olefins, benzo(a)pyrene, aldehydes, ozone, peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxybenzoyl nitrate (PB₂N) and photochemical smog. Olefins are harmful to many flowers like orchid and clove, as well as for agricultural products. As is known, benzo(a)pyrene is the most carcinogenic substance

among PAHs. PAN causes irritation of the mucous membranes of the eyes and respiratory organs.

3. The third load of NO_x on the environment is created by acid rains, formed as a result of the interaction of nitrogen oxides in the atmosphere with water.

The well-known effects of acid rain are: increased acidity of soils, lakes and groundwater; damage to soil and aquatic ecosystems, forest cover and agricultural plants; deterioration of monuments, constructions, metal structures and fabric, etc. Increasing the acidity of water systems contributes to the accumulation of mercury (Hg) in fish, which poses a serious threat to the human organism. The ozone layer has two important interrelated effects. On the one hand, it absorbs ultraviolet rays and protects the earth from the harmful effects of solar radiation. Depletion of ozone in the stratosphere can increase the level of harmful ultraviolet radiation reaching the earth, which can lead to negative consequences in different biological

species. On the other hand, absorbing ultraviolet rays, ozone warms the stratosphere and creates a temperature inversion. It limits the vertical mixing of pollutants, while facilitating their spread over vast spaces. One of the main parameters that affect the rate of corrosion is the concentration of ozone in the atmosphere. Ozone destroys both organic and inorganic materials. The main effect of ozone was noted for organic materials containing double bonds in their structure. Ozone attack on the double bonds of carbon chains that leads to their rupture and loss of tensile strength [19].

After the ratification by Azerbaijan of the Vienna Convention and the Montreal Protocol for the Protection of the Ozone Layer, many activities were carried out to stop the use

of ozone depleting substances, i.e., N₂O, chlorofluorocarbons and other greenhouse gases. Azerbaijan government pays great attention also to the execution of the terms of Convention on Environmental Impact Assessment in a Transboundary Context (ESPO Convention), and UN Framework Convention about Climate Changes and Kyoto Protocol to this Convention ratified by it after attaining governmental independence.

Since that time, industrial enterprises are committed to give annual reports (inventories) on CO₂ and other greenhouse gases discharges. The inventory process is regulated according to the decision № 63 of Cabinet of Ministers of Azerbaijan dated 15 April 2002.

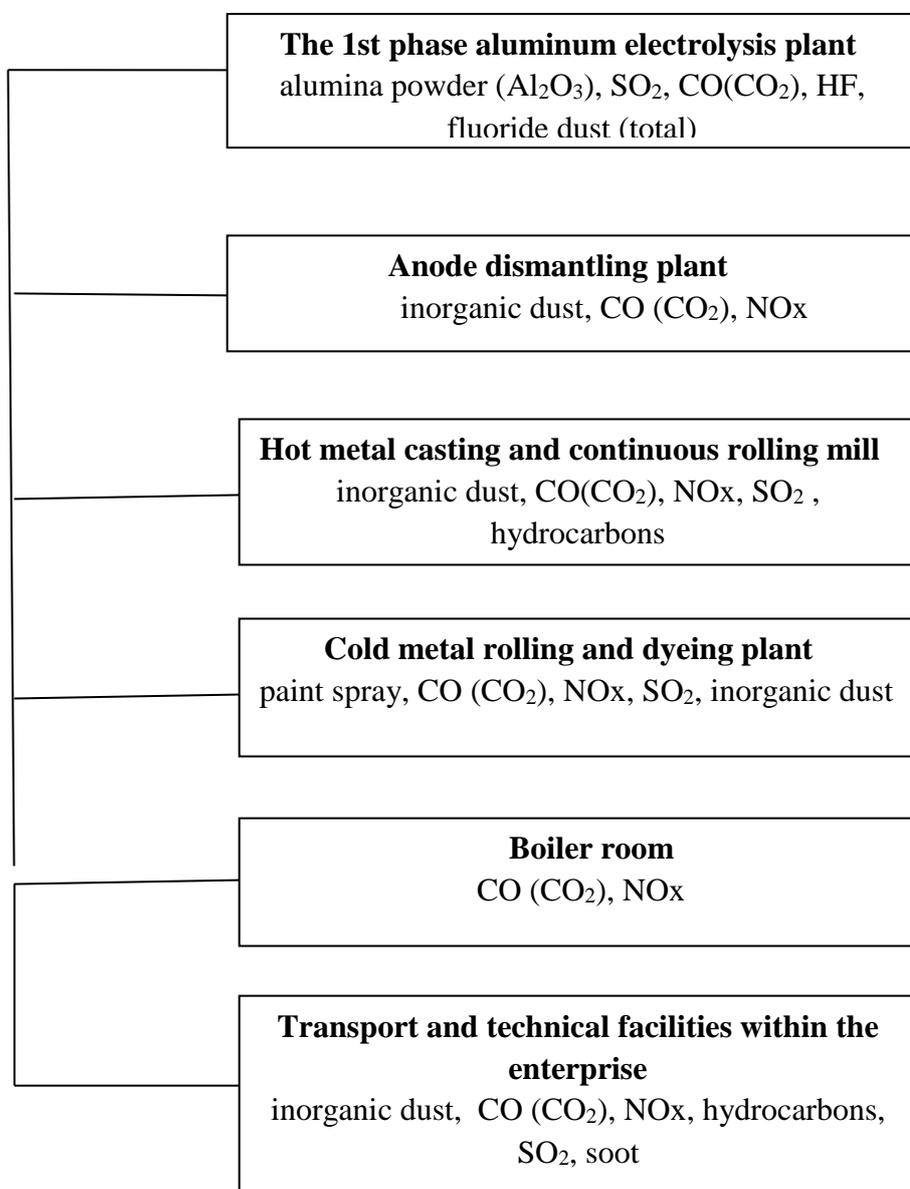


Fig. 2 The sources of atmosphere emissions in “DET-AL” aluminum complex of Ganja city

In order to reduce the atmosphere pollution a number of industrial objects are modernized and provided with environmental friendly facilities. The Det-AL Aluminum Complex established in 2011 in one of the major industrial centers of the republic – Ganja city comprises of plants, production units and social objects. The complex with the annual production capacity of 100 thousand tons, currently produces 50 thousand tons of aluminum ingots. The raw material (alumina) used in the plant is brought from Brazil, Argentina and Austria. The main pollutants emitted into atmosphere from the Complex and their sources are given in picture 2. The results of the inventory showed that the electrolysis

After examining the above-mentioned, we can conclude: despite the fact that important measures are implemented by the Azerbaijan government to prevent atmosphere pollution, the ever-increasing industrial and economic developments will increase the amount of atmosphere emissions in the future. In order to avoid the disastrous consequences and to achieve sustainable ecological balance in the republic, air quality control programs should be developed for each individual region to

containers installed in the 1st phase aluminum electrolysis plant are the main sources of atmosphere emissions. The annual amounts of alumina dust (Al_2O_3), SO_2 , CO, HF and fluoride dusts produced at this stage are 900,0 tons, 66,67 tons, 1271,906 tons, 250 tons and 5,72 tons, respectively. One of the advantages of the Ganja Aluminum Complex is the use of the dry gas cleaning system. Significant amounts of the dust particles and gaseous hydrogen-fluoride obtained during technological process and removed by the ventilation facilities from the working zone are returned to the process and the gases purified by filters are emitted into the atmosphere through the chimney [20].

promote the activities aimed at: monitoring of atmosphere emissions from various sources including agriculture, transport and industrial processes; energy efficiency and alternative energy resources use; management and utilization of the waste products; people awareness raising, organization of seminars, training courses, exhibitions and other events.

Conclusion

The paper presents information about the negative impact of atmosphere emissions, especially greenhouse gases, on the environment. Global warming potentials and atmospheric lifetimes of greenhouse gases are provided. The current level of greenhouse gas emissions in Azerbaijan are discussed indicating their sources. Analysis of the existing situation showed that the amount of atmosphere emissions in the republic is expected to increase in the future years due to the intensive industrial developments and economic growth.

References

1. Barbir F., Nejat Veziroglu T., Plass N. Environmental damage due to fossil fuel use. *Hydrogen Energy*, 1990, vol. 15, № 10, pp. 739-750
2. Colombo U. Development and the global environment: the Energy-Environment Convention. Ed. J. M. Hollander, Washington: Island Press, 1992, pp. 3-14
3. Xəlilova H.X., Əliyev F. Q., Məmmədova Z. A. Ənənəvi yanacaqın istifadəsinin ekoloji və iqtisadi problemləri. "Xəzər neft yataqları-2014" Elmi Təcrübə Konfransının əsərləri. Bakı: 2014, s. 195-200

4. Little Flower Sr. Environmental pollution –especially air pollution – and public health. AU J. Environmental pollution and Public Health, 2006, 10 (1), pp. 29- 37
5. Al-Saad H., Al-Imarah F., Hassan W., Jasim A. et al. Determination of some trace elements in the fallen dust on Basra. Basra Journal of Science. 2010, № 28(2), 243–252
6. Polichtchouk Y., Tokareva O. Analysis of impact of atmospheric pollution on the forest-swamp ecosystems of Siberian oil producing regions. Atmospheric and oceanic optics. 2000, v. 13, № 10. pp. 882 – 885
7. Mayer T., Rochfort Q., Marsalek J. et al. Environmental characterization of surface runoff from three highway sites in Southern Ontario, Canada: 1. Toxicology. Can. J. Water Quality Research. 2011. V. 46. №2. P. 121-136.
8. Глазовская М.А. Ландшафтно-геохимические основы фоновое мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989, 326 с.
9. Бобовникова Ц. И., Дибцева А.В., Малахов С.Г. и др. Последствия дальнего переноса в атмосфере хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов. Гигиена и санитария, 1988. № 7. с. 4-8
10. Халилова Х. Х. Неблагоприятные эффекты загрязнения атмосферного воздуха токсичными выбросами в промышленных регионах на примере Абшеронского полуострова. Проблемы энергетики. 2014, № 2, с. 64-72
11. IPCC (2001) Climate Change 2001: A Scientific Basis, Intergovernmental Panel on Climate Change; Houghton J.T., . Ding Y, Griggs D.J. et al. eds.; Cambridge University Press. Cambridge, U.K.
12. Hoffmann G., Cuntz M. Weber Ch. et al. A model of the Earth's dole effect. Global Biogeochemical Cycles, vol. 18, 2004, pp. 1-15
13. US Climate action report 2006, Chapter 3, US GHG inventory 36 p.
14. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
15. IPCC (1996) Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change; Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A. et al. eds.; Cambridge University Press. Cambridge, U.K.
16. Second National Communication to the United Nations Framework Convention on Climate Change. Report of the Ministry of Ecology and Natural Sources of the Republic of Azerbaijan, 2010, 83p.
17. Report of the Ministry of Ecology and Natural Sources of the Republic of Azerbaijan. Baku: 2010, 83 p.
18. Report of the State Statistics Committee, 2016.
19. Тилад Дж., Михайлов А. А., Хенриксен Дж. Ф. и др. Уточненная оценка уровней озона в атмосфере сельских и городских районов. Защита металлов, 2004, т. 40, № 1, с. 74-83
20. Report of the Ganja DET-AL Aluminum Complex on the inventory of the harmful atmosphere emissions and pollution sources, 2013, 23 p.

Atmosferin isitixana qazları və digər zərərli tullantılarla çirklənməsi problemləri

Н. Х. Хәлилова, Ә. С. İbadlı

Məqalədə atmosferə atılan tullantıların, xüsusilə istixana qazlarının, ətraf mühitə mənfəət siri müzakirə olunur. İstixana qazlarının qlobal istiləşmə potensialı və atmosferdə həyat müddəti təqdim olunur. Azərbaycan ərazisində atmosferə atılan istixana qazlarının hal-hazırkı səviyyəsi və onların mənbəyi göstərilir. Mövcud vəziyyətin təhlili göstərir ki, sənaye

müəssisələrinin fəaliyyətinin artması və sosial-iqtisadi inkişafı ilə bağlı gələcək illərdə ölkədə atmosfer tullantılarının miqdarının artması gözlənilir.

Açar sözlər: istixana qazları, atmosfer tullantıları, global istiləşmə potensialı, stratosfer ozon təbəqəsinin dağılması, turşu yağışları

К вопросу загрязнения атмосферы парниковыми газами и другими вредными выбросами

Х. Х. Халилова, А. С. Ибадлы

В статье рассматриваются вопросы негативного влияния атмосферных выбросов, в частности парниковых газов, на окружающую среду. Приведены значения потенциалов глобального потепления и продолжительностей жизни парниковых газов в атмосфере. Показан текущий уровень выбросов парниковых газов в Азербайджане с указанием их источников. Анализ существующей ситуации показал, что, в будущем, в связи с социально-экономическим развитием и увеличением промышленных деятельности ожидается увеличение количества атмосферных выбросов в республике.

Ключевые слова: парниковые газы, атмосферные выбросы, потенциал глобального потепления, истощение стратосферного озона, кислотные дожди

UDK 622.276.52

DISPLACEMENT OF UNCOMPRESSIBLE VISCOUS – ELASTIC OIL WITH THICKENED WATER IN HOMOGENEOUS POROUS MEDIUM

T.A. Samedov, G.G. Mammadova, S.D. Mustafayev

Azerbaijan State Oil and Industry University

Key words: compressing, viscous – elastic oil, thickened water, homogeneous layer, filtration rate, discharge, well, porosity coefficient.

In the article hydrodynamic stationary task concerning displacement from vertical well viscous – elastic oil by thickened water with plain – radial flow using Darsi filtration rate has been solved and obtained results have been presented. Equations for filtration rates of displaced and displacing fluids, pressure dissipation laws, pressure gradients and pressure in the viscous – elastic fluids boundary have been worked out. Besides it using dependence average real motion rate of the fluid on filtration rate, two equations have been obtained for calculating displacement time of fluids boundary line.

The first equation is used when calculating secondary flooded time to isolate flooded contour water in oil wells with hydrodynamic method, that is after injecting viscous – elastic fluid into viscous oil layer.

The article concerns vertical exploitation well in the center of horizontal

productive homogeneous layer producing viscous – elastic oil.

This well is hydrodynamically complete due to the character and degree of development. The fluid – working agent the viscous – elastic oil into the well, that's thickened contour water is also viscous – elastic fluid. Displacement process takes place with radial stationary filtration flow [1, 2].

It must be noted that viscous – elastic oil deposits are exploited at natural severe water pressure regime or by applying artificial means – by injecting water into layer from injection wells. But in last variant there is the probability that when advance of oil contour towards operating wells weakly controlled or when control isn't carried at all, very often water tongues can occur. From other side

corresponding complications can occur at incorrect technological regimes during exploitation of oil wells, as a result of it products of oil producing wells are flooded and their oil debits decrease.

These types of complication happen because purified water injected into layer has low viscosity and displacement process isn't carried out qualitatively, that's why as working agent thickened water is used instead of pure water. With this purpose polymer substances – water solutions of polyakrilamid (PAA) and carboxylmethylcellulose (CMS) are used. As these polymers are expensive inter – stripes of these solutions are used for economy. As thickened water is viscous – elastic liquid in the layer condition it displaces viscous – elastic layer oil well.

In the article stationary hydrodynamic problem about the plane – radial displacement of viscous – elastic oil with thickened water has been put up and solved. Generalized Darsi filtration law has been applied and the following equations of the filtration rates of layer oil and thickened oil have been deduced:

-filtration rate of the fluid (thickened water) in the displaced zone has been obtained in this form:

$$v_1 = \frac{k(P_k - P') - kG_1(R_k - R_1)}{q_1 r \ln \frac{R_k}{R_1}} \quad (1)$$

- filtration rate of displaced fluid (viscous – elastic layer oil) is obtained in this form :

$$v_2 = \frac{k(P' - P_q) - kG_2(R_1 - r_q)}{\eta_2 r \ln \frac{R_1}{r_q}} \quad (2)$$

in this equation k is layer permeability, P_k is later pressure, P_q is wellbottom pressure, P' is pressure in the zones boundary; G_1 – unitial pressure gradient in the thickened water zone, R_k is drainage contour radius; R_1 is radius of zones boundary; r_q is well radius; G_2 is unitial pressure gradient in the viscous – plastic layer oil zone; η_1, η_2 – are correspondingly structural viscosities of thickened water and layer oil; r is current radius vector [2, 3].

The law of pressure distribution in the displaced water zone of the deposit has been obtained in the form

$$P_1 = P_k - \frac{(P_k - P') \ln \frac{R_k}{r} + G_1(R_k - R_1) \ln \frac{R_k}{r}}{\ln \frac{R_k}{R_1}} \quad (3)$$

That law in the displaced oil zone of the deposit has been obtained in the form:

$$P_2 = P_q + \frac{(P' - P_q) \ln \frac{R_1}{r} - G_2(R_1 - r_q) \ln \frac{R_1}{r}}{\ln \frac{R_1}{r_q}} \quad (4)$$

As the fluids are incompressible and the flow is continuous we can write:

$$v_1 = v_2 = v, \text{ that is}$$

$$\frac{P_k - P' - G_1(R_k - R_1)}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1}} = \frac{P' - P_q - G_2(R_1 - r_q)}{\eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \quad (5)$$

Solving equation (5) according to P' and determining P' pressure in the boundary of two various liquids zones of the deposit we find the following equation:

$$P' = \frac{P_k \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q} + P_q \eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1}}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} + \frac{G_2(R_1 - r_q) \eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} - G_1(R_k - R_1) \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \quad (6)$$

If we write value of P' from equation (6) in equations (3) and (4) we can obtain laws of pressure dissipation in various zones :

$$P_1 = P_k - \frac{\eta_1 [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \ln \frac{R_k}{r} - G_1(R_k - r) \quad (7)$$

$$P_2 = P_q + \frac{\eta_2 [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \ln \frac{R_1}{r} - G_2(R_1 - r) \quad (8)$$

According to generalized Darsi filtration law we write:

$$v = \frac{k}{\eta_1} \cdot \frac{dP_1}{dr} - \frac{kG_1}{\eta_1} = \frac{k}{\eta_2} \cdot \frac{dP_2}{dr} - \frac{kG_2}{\eta_2} \quad (9)$$

If we obtain derivative from P_1 and P_2 for r in equations (7) and (8), we'll obtain the following expressions for pressure gradients:

$$\frac{dP_1}{dr} = \frac{\eta_1 [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \frac{1}{r} + G_1 \quad (10)$$

$$\frac{dP_2}{dr} = \frac{\eta_2 [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \frac{1}{r} - G_2 \quad (11)$$

If we write value of $\frac{dP_1}{dr}$ in equation (9) we'll obtain equation for filtration rate:

$$v = \frac{k [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \frac{1}{r} \quad (12)$$

Area of current cylindric filtration surface is $F = 2\pi rh$; thus oil discharge of the well will be:

$$Q = \frac{2\pi kh [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}} \cdot \frac{1}{r} \quad (13)$$

Now let's determine displacement time of two viscous – plastic liquids boundary; we use relation existing between average real rate and filtration rate in porous channels of fluid particle on the boundary, thus we write the following expression for average motion rate:

$$w = -\frac{dR_1}{dt} = \frac{v}{m} \quad (14)$$

here t – time, m is porosity coefficient of the layer.

If we write filtration rate value from equation (12) to equation (14) then we get following differential equation:

$$\frac{dR_1}{dt} = \frac{k [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]}{m \left(\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q} \right)} \cdot \frac{1}{R_1} \quad (15)$$

As it seen from equation (15) in equation (12) R_1 was written instead of r .

Having divided equation (15) to variables we write it in the form:

$$dt = \frac{m \left[\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q} \right]}{k [P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)]} \cdot R_1 dR_1 \quad (16)$$

Let's integrate differential equation (16) according to t from t to 0 and according R_1 from R_1 to R_0 :

$$\int_0^t dt = -\frac{m}{k} \int_{R_0}^{R_1} \frac{\eta_1 \ln \frac{R_k}{R_1} + \eta_2 \ln \frac{R_1}{r_q}}{P_k - P_q - G_1(R_k - R_1) - G_2(R_1 - r_q)} \cdot R_1 dR_1$$

we obtain:

$$t = -\frac{m}{k(G_1 - G_2)} (\eta_1 \ln R_k + \eta_2 \ln r_q) \left[R_1 - R_0 - \frac{P_k - P_q - G_1 R_k - G_2 r_q}{G_1 - G_2} \ln \frac{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_1}{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_0} \right] + \frac{m(\eta_1 - \eta_2)}{k(G_1 - G_2)} \left[R_1 (\ln R_1 - 1) - R_0 (\ln R_0 - 1) - \frac{m(\eta_1 - \eta_2)}{k(G_1 - G_2)} (P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q) \int_{R_0}^{R_1} \frac{\ln R_1 dR_1}{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_1} \right]$$

The obtained integral has been solved approximately and displacement time of two various viscous – elastic liquids boundary from initial position R_0 current R_1 position has been expressed by the following equation:

$$t = A \left[\frac{R_1^3 - R_0^3}{9(G_1 - G_2)} - \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)(2 - G_1 + G_2)}{12(G_1 - G_2)^2} \cdot (R_1^2 - R_0^2) + \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)^2(2 - G_1 + G_2) + 18(G_1 - G_2)^2}{6(G_1 - G_2)^3} \cdot (R_1 - R_0) - \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)^3(2 - G_1 + G_2) + 18(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q) \cdot (G_1 - G_2)^2 + 11(G_1 - G_2)^3}{6(G_1 - G_2)^4} \cdot \ln \frac{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_1}{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_0} \right] \quad (17)$$

here A is a sign of the complex expression of approximately solved integral.

Writing R_1 instead of r_q in equation (17) that is making $R_1 = r_q$, we obtain $t = \tau$ and

it gives the following equation to calculate displacement time of viscous – elastic oil in the layer with thickened water:

$$T = -\frac{m}{k(G_1 - G_2)} (\eta_1 \ln R_k - \eta_2 \ln r_q)$$

$$\begin{aligned} & \left[r_q - R_0 - \frac{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q}{G_1 - G_2} \cdot \ln \frac{P_k - P_q - G_2 (R_k - r_q)}{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_0} \right] + \\ & + \frac{m(\eta_1 - \eta_2)}{k(G_1 - G_2)} [r_q (\ln r_q - 1) - R_0 (\ln R_0 - 1)] - \frac{m(\eta_1 - \eta_2)}{k(G_1 - G_2)} (P_k - P_q - G_1 R_k \\ & + G_2 r_q) \left[\frac{r_q^3 - R_0^3}{9(G_1 - G_2)} - \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)(2 - G_1 + G_2)}{12(G_1 - G_2)^2} (r_q^2 - R_0^2) + \right. \\ & \left. + \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)^2 (2 - G_1 + G_2) + 18(G_1 - G_2)^2}{6(G_1 - G_2)^3} \cdot (r_q - R_0) \right. \\ & \left. + \frac{(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)^3 (2 - G_1 + G_2) + 18(P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q)}{6(G_1 - G_2)^4} \right. \\ & \left. - \frac{(G_1 - G_2)^2 + 11(G_1 - G_2)^3}{6(G_1 - G_2)^4} \ln \frac{P_k - P_q - G_1 (R_k - r_q)}{P_k - P_q - G_1 R_k + G_2 r_q + (G_1 - G_2) R_0} \right] \quad 18) \end{aligned}$$

In oil – field practice isolation work in the exploitation well giving viscous – plastic oil and flooded by thickened contour water,

secondary flooding time of the well can be calculated successfully by hydrodynamic method with some intervals.

Conclusion

1. Stationary hydrodynamic task on the displacement of viscous – plastic oil in circled horizontal layer by thickened contour water and plain – radial flow has been solved and equation of basic filtration parameters have been worked out.
2. Besides the equations of filtrations rates in displaced oil and displacing thickened water zones, well discharge, dissipation law of pressure in drainage zone and pressure gradient, also the equation on the pressure in various zones boundary, and displacement time of boundary have been worked out.

3. Displacement time of boundary has been determined in two variants: the boundary from current position to producing well and drainage contour to the well.
4. When calculating secondary encroachment time in carrying out of isolation work in the producing well flooded with viscous – elastic oil and thickened contour water by hydrodynamic new method with intervals the equation of the first case can be used.

REFERENCES

1. Щелкачев В.Н., Лапук Б.Б. Подземная гидравлика. Москва-Ленинград. Гостоптехиздат, 1949. Стр. 344-350.
2. Мустафаев С.Д. Простые стационарные фильтрационные потоки несжимаемой вязко-пластичной жидкости в однородной и простейших случаях неоднородной пористой среды. Известия высших учебных заведений «Нефть и газ», № 7, 1965, 8 стр.
3. Самедов Т.А., Мустафаев С.Д., Новрузова С.Г. О простых фильтрационных потоках несжимаемых вязко-пластичных нефтей в однородном пласте. Ухтинский Гос. Техн. Университет. Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоко вязких нефтей и битумов. Материалы международной научно-технической конференции (13 – 14 ноября 2014 г.), стр. 158 – 165.

SIXILMAYAN ÖZLÜ-PLASTİK NEFTİN BİRCİNS MƏSAMƏLİ MÜHİTDƏ QATILAŞDIRILMIŞ SU İLƏ SIXIŞDIRILMASI

T.Ə. Sə m ə dov, G.G. Mə mm ə dova, S.D. Mustafayev

Mə qalə d ə , ikiparametrlı modeldə n, yeni ümumilə şdirilmış Darsi süzölmə qanunundan istifadə edərək, özlü plastik neftin qatılaşıdırılmış su ilə yastı-radial axınla dairəvi bircins horizontal laydan, onun mərkəzində yerləşmiş, vertikal quyuya sıxışdırılmasına dair hidrodinamik stasionar məsələ həll edilmişdir və alınmış nəticələr təqdim edilmişdir. Sıxışdırılan və sıxışdıran mayelərin süzölmə sürətləri, təzyiqin səpələnmə qanunları, təzyiq qradientləri və bu özlü-plastik mayelərin sərhəddindəki təzyiq üçün düsturlar çıxarılmışdır. Bundan başqa layın məsamə kanallarında mayenin orta həqiqi hərəkət sürətinin süzölmə sürətində olan məlum asılılıqdan istifadə edərək, mayelərin sərhədxəttinin yerdəyişmə vaxtının hesablanması üçün iki düstur çıxarılmışdır: onun carı və ziyyə tində n, qidalanma konturundan quyuyadək yerdəyişmə

vaxtının düsturları alınmışdır. Birinci düstur kontur suyu ilə sulaşmış (su dillərinin yaranması zamanı) neft quyularında lay sularını hidrodinamik üsulla təcrid edəndə, uyğun tədbirin birinci tsiklindən sonra, yəni özlü-plastik maye olan özlü nefti laya vurduqdan sonra, quyunun təkrar sulaşma vaxtını hesablayanda istifadə olunur.

Açar sözlər: sıxışdırma, özlü-plastik neft, qatılaştırılmış su, bircins lay, süzülmə sürəti, debit, quyu, məsaməlik əmsali.

ВЫТЕСНЕНИЕ НЕСЖИМАЕМОЙ ВЯЗКО-ПЛАСТИЧНОЙ НЕФТИ ЗАГУЩЕННОЙ ВОДОЙ В ОДНОРОДНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Т.А. Самедов, Г.Г. Мамедова, С.Д. Мустафаев

В статье, используя двухпараметрическую модель, т. е. обобщённый за-кон фильтрации Дарси, решена гидродинамическая задача о вытеснении вяз-ко-пластичной нефти контурной загущенной водой в случае, когда плоско-радиальный поток флюида из кругового однородного горизонтального пласта фильтруется к вертикальной скважине, расположенной в центре залежи.

Выводились формулы скоростей фильтрации, в зонах вытесняемой и вытесняющей жидкостей, выражения законов распределения давления и давления на границе этих вязко-пластичных жидкостей.

Кроме того, используя аналитическую известную зависимость между средней истинной скорости движения жидкости в поровых каналах и скорости фильтрации, выводились формулы для подсчёта времени продвижения границы жидкостей, в одном случае от её текущего положения, а в другом случае от контура питания до скважины.

Формула первого случая применяется при изоляции пластовых вод обводнившейся контурной водой (при образовании водяных языков) скважинах гидродинамическим способом для подсчёта времени повторного обводнения после осуществления первого цикла соответствующего мероприятия, т. е. после закачки в пласт мертвой нефти и являющейся, также, вязко-пластичной жидкостью в пластовых условиях.

Ключевые слова: вытеснение, вязко-пластичная нефть, загущенная вода, однородный пласт, скорость фильтрации, debit, скважина, коэффициент пористости.

UOT 621.3

FEATURES OF BEHAVIOR OF HIGH-FREQUENCY RADIATION SPECTRUM OF A MOVING CHARGED PARTICLES IN CLASSICAL ELECTRODYNAMICS

I.I. ABBASOV

Azerbaijan State University of Oil and Industry

Keywords: high-frequency radiation, charged particles, intensity of radiation, waves.

Consider the case when the source of the field is a point charge moves by a definite law.

Assume that at the instant t the particle is at the point

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(t) \quad (1)$$

where $r(t)$ is a given function of time.

The law of motion (1) determines the speed $v(t)$ of the charged particle at any moment of time t

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \quad (2)$$

To the motion of a charged particle according to (1) and (2) corresponds the charge density

$$\rho = q\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}(t)) \quad (3)$$

and the current density

$$\mathbf{j} = q\mathbf{v}(t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}(t)), \quad (4)$$

where $\delta(\alpha)$ - delta function

The determination of the electromagnetic field produced by the motion of a point charge in accordance with (1) and (2) leads to solving the Maxwell equations for the electromagnetic field, moreover charge density and current density are given by (3) and (4).

Since we are interested in the spectral resolution of the field, we will describe the radiation field by the Fourier component of the vector-potential $A_\omega(\mathbf{r})$:

$$A_\omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt \quad (5)$$

The expression for the vector potential $A_\omega(\mathbf{r})$ in the case where the motion is defined by equations (1) and (2) has the form [1]

$$A_\omega(\mathbf{r}) = \frac{q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{e r} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}(t) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t))] dt \quad (6)$$

This expression is valid for large distances r of the area in which there is a movement of the charge.

The amplitude of the spherical wave (6) is proportional to

$$\mathbf{I} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}(t) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t))] dt \quad (7)$$

Knowing of \mathbf{I} , we can determine the intensity of radiation at frequency ω in the solid angle element $d\Omega$ [2]

$$d\varepsilon_{\mathbf{n},\omega} = \frac{q^2}{4\pi^2 c} |[\mathbf{k}\mathbf{I}]|^2 d\omega d\Omega \quad (8)$$

where \mathbf{n} is the unit vector in the radiation direction.

From (8) we see that the intensity of the radiation is determined by the value of \mathbf{I} (7). Therefore, the asymptotic behavior of the spectral intensity $d\varepsilon_{\mathbf{n},\omega}$ is determined by the behavior of the amplitude of the \mathbf{I} at high frequencies.

The amplitude of the \mathbf{I} , as can be seen from the formula (7), is determined by the integral, and the integrand part comprises a function of

$$\exp(i\omega t - i\mathbf{k}\mathbf{r}(t)) \quad (9)$$

For large values of frequency, this function rapidly oscillating in the area of the variable t , where the phase $\Phi(t)$ of expression is

$$\Phi(t) = \omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t) \quad (10)$$

changes with time

$$\Phi(t) = \omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t) = \Phi(t_0) + \frac{\partial \Phi(t_0)}{\partial t} (t - t_0) + \frac{\partial^2 \Phi(t_0)}{2\partial t^2} (t - t_0)^2 + \dots \quad (12)$$

Since the point m satisfies the equation (4), the second term in the expansion vanishes. Next, we substitute the expansion (12) into the (7) and take out $\mathbf{v}(t)$ in the integrand function at the point t_0 . We will get

$$\mathbf{I} = \mathbf{v}(t_0) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t_0))] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{a}(t_0) \mathbf{k} (t - t_0)^2\right] dt \quad (13)$$

where $\mathbf{a}(t_0)$ - acceleration of the particle when $(t = t_0)$. The integral in (13) can be calculated easily, and we get

$$\mathbf{I} = \left(\frac{2\pi}{|\mathbf{a}(t_0)\mathbf{k}|}\right)^{1/2} \mathbf{v}(t_0) \exp(i\omega t_0 - i\mathbf{k}\mathbf{r}(t_0)) \exp(i\beta_m), \quad (14)$$

where β_m - angle that determines the direction of the path of integration in the of steepest descent method. We do not give values β_m , as the absolute value of phase factor $\exp(i\beta_m)$, appearing in (14), is equal to the unit, and in the future we will be interested in the spectrum of the radiation, defined by the expression (8). This expression includes the absolute value of \mathbf{I} .

Point t_0 , near which the phase (10) does not change, can be found from the equation

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega - \mathbf{k}\mathbf{v}(t_0) = 0$$

$$\omega \left(1 - \frac{v(t_0)}{c} \cos\theta\right) = 0 \quad (11)$$

We resolve the phase (10) in the expression (7) on powers of \mathbf{I} in a neighborhood of t_0 , limited by the first three components:

This procedure is the same as the calculation of \mathbf{I} for large values of ω by steepest descent method [3]

Equation (14) determines the value of the amplitude of the emitted wave \mathbf{I} (6) at high frequencies.

Since t_0 in the formula (14) is a complex,

$$t_0 = t_1 + i \cdot t_2 \quad (15),$$

the $r(t_0)$ is also a complex function. Let

$$\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_1 + i \cdot \mathbf{r}_2, \quad (16)$$

where r_1 and r_2 - real vectors. Taking into account (15) and (16) we find that the I described by the formula (14) is damped as the

$$\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}(t_1) + it_2 \frac{\partial \mathbf{r}(t_1)}{\partial t_1} = \mathbf{r}(t_0) + it_2 \mathbf{v}(t_1).$$

This implies that the imaginary part of the vector $\mathbf{r}(t_0)$ equal

$$\mathbf{r}_2 = t_2 \mathbf{v}(t_1)$$

Then the damping factor (17) takes the form

$$\exp[-t_2 (\boldsymbol{\omega} - \mathbf{k}\mathbf{v}(t_1))].$$

This factor can be rewritten as

$$e^{-t_2/T_\Phi} \quad (18)$$

where

$$T_\Phi = (\boldsymbol{\omega} - \mathbf{k}\mathbf{v}(t_1))^{-1}$$

T_Φ - the value that determines the range of time during which the charge moving with velocity $\mathbf{v}(t_1)$ emits waves with little differences in

frequency increases exponentially, with the damping factor:

$$\exp[-(\omega t_2 - \mathbf{k}\mathbf{r}_2)]. \quad (17)$$

In the following we shall assume that the imaginary part t_2 of the t_0 in (15) is small. Then we can consider that

phase. The value T_Φ called radiation formation time.

Let us now explain the physical meanings of t_1 and t_2 in the (18). By definition (15) the value of t_2 is the imaginary part of the quantity t_0 , where t_0 - point of stationary phase, satisfying the equation (11). Recall that we assume the value of t_2 is small. In this case, as can be seen from (14), the order of the t_2 in magnitude is equal to the time range during which the charged particle emits waves arriving to the point of observation. The real part t_1 of t_0 , determines the time point in order of magnitude, when the radiation occurs.

CONCLUSION

Investigate the common property of the emission spectra. When the laws of motion of all the particles are expressed by smooth functions, the radiation spectrum of the system will fall off exponentially, starting with a certain frequency, which is typical for the system.

REFERENCES

1. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Field theory. - M.: Nauka, 1973
2. B.M. Bolotovskiy, V.A. Davydov, V.V. Rokh // UFN. 1982. T.136. p.501
3. A.G. Sveshnikov, A.N. Tikhonov, The theory of functions of a complex variable. - M.: Science

**KLASSİK ELEKTRODİNAMİKADA HƏRƏKƏTDƏ OLAN YÜKLÜ ZƏRRƏCİKLƏRİN
ŞÜALANMA SPEKTRİNİN BÖYÜK TEZLİK İNTERVALINDA XÜSUSİYYƏTLƏRİ
HAQQINDA**

İ.İ. ABBASOV

İşdə hə rə kə tdə olan yüklü zə rrə ciklə rin şüalanma spektrinin böyük tezlik intervalında analizi verilmişdir. Göstə rilmişdirki ə gər yüklü zə rrə ciyin hə rə kə tini müyyə n edən funksiya hamar funksiya olarsa, şüalanma spektri böyük tezlik intevalında eksponensial azalır. Azalmanın başladığı tezlik müxtə lif hallarda müxtə lifdir.

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ
ДВИЖУЩИХСЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В КЛАССИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ**

И.И. АББАСОВ

В работе исследован спектр излучения на высоких частотах для движущихся заряжённых частиц по заданному закону. В случае, когда законы движения всех частиц выражаются гладкими функциями, спектр излучения системы будет спадать по экспоненциальному закону, начиная с некоторой частоты, характерной для данной системы.

UDC 621.315.

**NEW METHODS OF THE PROTECTION OF HIGH VOLTAGE LINES FROM
OVERVOLTAGE**

SAFIYEV E.S., HUSEYNOVA I.A., HUMBATALIYEVA S.T.

Key words: High voltage lines (HVL), quasi-stationary overvoltage, lightning overvoltage, arrester, nonlinear overvoltage limiter, protection cable, grounding resistance.

The replacement of valve arresters by the nonlinear overvoltage limiters.

Resources of the most valve arresters have been exhausted and they cannot protect high voltage cables and electrical equipment at the appropriate level. Their characteristic disadvantages:

- uneven distribution of voltage between the elements
- breakage of the shunting resistance
- moistening of an internal part because of tightness violation
- wrong set of elements

In multi-arresters, the upper elements mostly fail. It happens because of the uneven distribution of voltage between elements. The distribution of voltage between elements depends on the arresters location height, design of the arrester and screen size.

Period of development of inner flaws is approximately 12 months, therefore arresters should be checked at least once a year.

Replacement of valve arresters has been made for more reliable protection of power system by the non-line overvoltage limiters.

The property of protection of valve arresters and the nonlinear overvoltage limiters is based on nonlinearity of the volt-ampere characteristic of their working elements. This property considerably reduces their electric resistance at high voltage, and at reduction of voltage returns resistance to its normal value. To stop the influence of the operating voltage in the non-linear elements, arrester joins with the spark gap successively.

Nonlinear overvoltage limiters can join the electrical grid directly, in full working time. In this case, sensitivity to the quasi-stationary overvoltage of nonlinear overvoltage limiters unlike valve arresters considerably increases, and it can become the cause of heating and even combustion of working elements. Quasi-stationary overvoltage can appear during a short time for various reasons, mainly because of the changes of scheme of the electrical grid (planned and emergency switching of transformers or transmission cables).

In nonlinear overvoltage limiters, with moistening of an internal part because of the

violation of tightness, the characteristic of destructiveness in the varistor is different from an arrester. In this case, when the electrical grid's mode is constant, there happens the discharge on the surface of the varistor. In the latter days, the companies, which are producing nonlinear overvoltage limiters, pay big attention to their quality, especially on their tightness. In spite of this, the exploitation of 110-220 kV electrical grids shows that in these limiters the damages have been observed.

However, these damages are not associated with the production and appear because of the quasi-stationary overvoltage in the grid.

Let us consider the choosing of the biggest operating voltage. The quasi-stationary overvoltage can appear in industrial frequency and in the high and low harmonics also. The sustainability of nonlinear overvoltage limiters to the increasing of voltage at industrial frequency, determined by the "volt-time" characteristic (table 1).

Table 1

The "volt-time" characteristic for the 110-220 Kv electrical grids

Action duration of increased voltage, s	The ratio of the increased voltage to the biggest value of the operating voltage($U_{\Theta BI}$) of the nonlinear overvoltage limiter (K_{IGM})
0,1	1,45
1	1,4
10	1,35
100	1,28
1200	1,2

The "volt-time" and "volt-amp" characteristics of nonlinear overvoltage limiters, produced by different companies are alike with each other. That is why in determining the characteristics of the most nonlinear overvoltage limiters, the biggest value of operating voltage is the main parameter. The biggest voltage, which provides the trouble-free work of nonlinear overvoltage limiter, can be determined under this condition

$$U_{\Theta BI} \geq U_{\Theta BS} \quad (1)$$

$U_{\Theta BS}$ – the biggest operating voltage of the electrical grid;

If there is in the electrical grid will be the quasi-stationary overvoltage, which has the k_i degree of increasing during T time, then the $k_i U_{\Theta BS}$ voltage will influence to the nonlinear overvoltage limiters, which are connected to the electrical grid. In this case, the biggest operating voltage of the limiter, which will provide the trouble-free work in quasi-stationary overvoltage, is:

$$U_{\text{эБi}} \geq \frac{k_i}{K_{\text{IGM}}} \frac{U_{\text{эБS}}}{T} \quad (2)$$

As you can see, for the right choosing of $U_{\text{эБi}}$, it is necessary to know the increasing of the quasi-stationary overvoltage and the period of its existence. The neutral cables of the 110-220 kV electrical grids are effectively grounded and for them: $k_i \leq 1,4$.

The influence duration of the overvoltage has been taken equal to the influence duration of the main protective relay (no more than several seconds). Considering the Table 1, (2) formula and other parameters, we can write:

$$U_{\text{эБi}} = (1,0-1,05)U_{\text{эБS}} \quad (3)$$

At the choice of nonlinear overvoltage limiters and their applying in the electrical grid, their connection scheme and operating mode are not investigated. In the electrical grids of the former Soviet Union are exist some specific cases, which should be considered at the setting of limiters:

-In the most of substations are used two transformers, the neutral cable of one of them is grounded, in most cases on the 110-220 kV side there are no switches

-Such substations in some cases are fed by the long 110-220 Kv cables

Considering the above factors and calculations of the overvoltage, it is possible to confirm that at the quasi-stationary overvoltage in electrical grid, the satisfaction of the condition (3) doesn't give a guarantee of safe work of 110-220 Kv nonlinear overvoltage limiters, because:

-At the emergency shutdown of 110-220 kV high voltage cables or power transformers with grounded neutral cable, in the electrical grid can be remained the part of the system, with isolated neutral cable.

-In some cases, the commutation of networks' 110-220 kV cables with 110-220 kV power transformers without switchers on the high

voltage side may cause the ferro-resonance transition, which is observed with quasi-stationary overvoltage.

There are carried out specific works for decreasing quasi-stationary overvoltage to provide the reliable operation of the 110-220 kV nonlinear overvoltage.

Short circuit (SC) in high voltage electrical grid. Let's consider the short circuit in electrical grid. The one-phase short circuit constitutes the main part of the all short circuits. At this short circuit, the degree of increasing of voltage in the uninjured phase is being calculated like this:

$$k_i = \sqrt{3} \frac{\sqrt{m^2 + m + 1}}{m + 2} \quad (4)$$

m – the value which is used to overlook the capacitive conductivity and active resistance of the electrical grid, which corresponds to the current of one-phase and multi-phase short circuit in one point.

$$m = 3 \frac{I_k^{(3)}}{I_k^{(1)}} - 2 \quad (5)$$

$I_K^{(1)}$ and $I_K^{(3)}$ – one-phase and three-phase short circuit's currents usually in 110-220kV electrical grid, currents of one-phase and multi-phase short circuit are differing a little. That is why $m \approx 1$ and $k_i \approx 1$. So, the voltage, increasing in the one-phase short circuit, will be observed a little. But, after the opening of the damaged element, the isolated neutral of the electrical grid will be shown for a short time, and it can be caused to the appearance of the dangerous quasistationary overvoltage.

The protection of the high voltage cables from the lightning. The lightning

struck of the 110-220 kV HV cables depends on the many reasons. The one of the major of them are the length of the cables and the activity of the lightning. The major danger, which can be created by the overvoltage, is the direct lightning struck of the HV cables and it divided into 2 groups:

- lightning struck of the wire rope (point 1, figure 1) and the buttress (point 2)
- lightning struck of the phase cable (point 3)

The average number of the lightning strikes, calculated with different methods is shown in the Table 2.

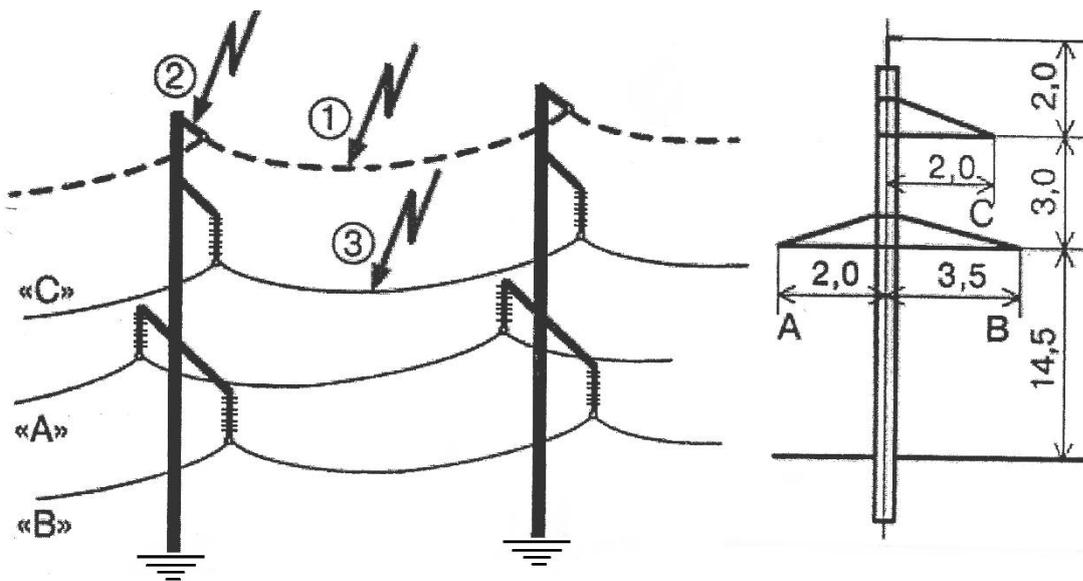


Figure 1. The major sources of the lightning overvoltage at the isolation of 110-220 kv HV cables. Dimensions are shown in meters.

Table 2

Distribution of the strikes

The part where is a lightning, D	With hawser	Without hawser
To hawser, D_T	0,5	0
To buttress, D_D	0,5	0,5
To phase cable, D_F	0,005	0,5
$D_T + D_D + D_F$	≈ 1	1

For simplification, we can consider, that the pulse circuit of isolation of the HV cables of the electrical grid, with grounded neutral, is

$$N = (D_T P_T + D_D P_D + D_F P_F) n \frac{L_{YX}}{100} \frac{T_s}{100} \quad (6)$$

P_T , P_D , P_F - the probability of the HV cable isolations circuit at the lightning striking of the wire rope, buttress and phase cable, $n=100$ (the average value of the lightning striking of the 100 km HV cables during 100 lightning hours), L_{YX} - the length of the HV cable, T_s - the number of lightning's hours in the territory, where the cables are pass.

To evaluate the number of breakings of the 110 HV kV cables of single circuit, the probabilities in the formula 6 should be calculated. This calculating carried out in the computer with the EMTP (Electro Magnetic Transient Program).

passed to the power SC. In this case the number of breakings of the HV cables because of the lightning overvoltage is:

At the lightning striking of 110 kV HV phase cables (mostly "C" phase), the probability of short circuit of the isolation in damaged phase can be accepted as $P_F = 1$.

At the lightning striking of the grounded part of 110 kV HV hawser, there will be the probability of the short circuit of isolation. The current will pass from the buttress to the ground at the lightning striking of the cable or buttress. This current will create voltage drops $R_T i(t)$ and $L \frac{di}{dt}$ in the grounding equipment and inductance of the buttress.

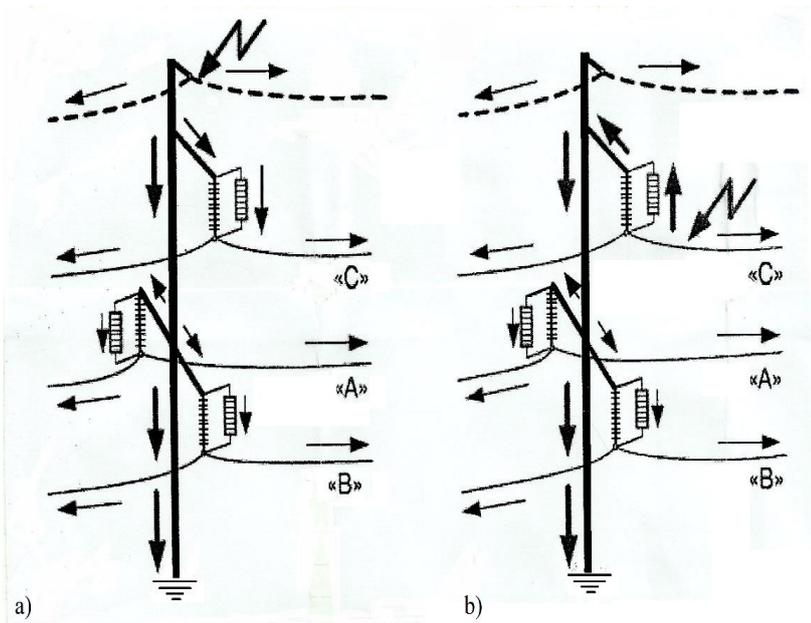


Figure 3. The passing of the current at lightning discharging:

- a) Lightning striking of the wire rope (buttress);
- b) Lightning striking of the phase cable

At the big value of grounding resistance, the lightning current passes not only through the nearest buttress to the ground, but also passes

through the wire rope to the grounding equipment (figure 3). The existence of the

$U_T(t)$ in the wire rope, creates the $K \cdot U_T(t)$ in phase cable. There is k – is the coupling coefficient of cable and wire. This coefficient has the max value for the “C” phase. So for the upper phase short circuit probability is being minimum because of becoming less voltage which effect's isolation. In calculation with formula (6), considering

$P_F = 1$ and tables 1 and 2, in condition of buttress' grounding resistance $R_T = 10 \div 30$ Ohm, it is possible to evaluate the breaking of the 110 kV HV cable. This calculating has been done by EMTP in computer modelling (table 3).

Table 3

Evaluating the number of lightning breaking at the presence of wire rope and its absence, in condition, when $R_T = 10 \div 30$ Ohm in 110 HV cables.

Presence of wire rope	With wire rope	Without wire rope
$D_T P_T$ conditional value.	0,01 – 0,1	0
$D_D P_D$ conditional value.		0,5 x (0,09 – 0,4)
$D_F P_F$ conditional value.	0,005 x 1	0,5 x 1
N , 100 km and 100 hour	1,5 x 10,5	54,5 – 70

In conclusion, according to Table 3, for 110 kV HV cables:

-In the presence of wire rope, main reason of lightning breaking, is the discharge of lightning to the cable and buttress; as a result occurs contrary breaking.

-In condition when wire rope does not exist, the main reason of lightning breaking is the lightning striking of upper phase cable and its breaking to the traverse.

-In condition when wire rope exists, there is observed an extreme dependence, between the number of lightning breakings and buttress' grounding resistance, the decreasing of

resistance from 30 Ohm to 10 Ohm reduces lightning strikes 7 times.

-In condition at denying of wire rope, the number of breakings will be more than permissible limit, independently of buttress grounding resistance.

Applying the nonlinear overvoltage limiters (NOL) in HV cables. Decreasing of buttress' grounding resistance and applying wire rope protection are traditional ways, which increase stamina of 110-220 kV HV cables against lightning.

On the other hand, such kind of methods cannot provide the efficiency of annual breakings in protection HV cables against lightning and the demands of consumers also.

Nonlinear overvoltage limiters can be applied particularly in dangerous parts of HV cables or on buttresses in big quantity.

Separate applying of nonlinear overvoltage limiters is possible in these conditions:

- Through short cable parts (which lightning strikes mostly) and buttresses;
- In high buttresses with high induction;
- In buttresses which crosses with other HV cables and restricts line spans.

Below issues are considerable in concerted applying of nonlinear overvoltage limiters:

- In which distance and phase the nonlinear overvoltage limiters should be established?
- How should non-linear overvoltage limiters be connected to the buttresses?
- What have to be features of nonlinear limiters of an overvoltage?

Breaking of isolation in 110-220 kV HV mostly happens through the isolation garlands in buttresses. In this case, if non-linear overvoltage limiters exists, the breaking of phases' isolation is excluded.

Let's consider, that non-linear overvoltage limiters in single circuit 110-220 kV HV cable, is connected to one of the two buttresses, where distance between them is 300 m. Now let's consider that there is no wire rope in cable and lightning strikes upper phase. Calculating showed, that operating characteristics of 110

kV nonlinear overvoltage limiters are suitable to device, which maximal operating voltage is $U=88$ kV. When lightning strikes the phase cable (which is 300 m far from buttress), isolation will be broken independently grounding resistance.

Even when the lightning discharges near the non-linear overvoltage limiters, the breaking probability of unsecured buttress' isolation is still existed. That is why lightning waves are spreading to the buttress (in which phase's cable is not protected).

$$U_{OIM} + L \frac{di(t)}{dt} + R_T i(t)$$

In condition when wire rope exists, some of currents (which are flowing to ground with the help of buttresses) are decreasing. That is why the value of lightning's wave (which passes through unprotected buttress) and breaking probability of isolation will decrease.

The establishment of limiters through one buttress is much more effective. So, in HV cables without wire rope the value of grounding resistance is 10-30 Ohm, at the lightning strike of phase its' isolations' short circuit number decreases from 1,0 to 0,6.0,7. Therefore, it is advised to establish them in selected phase of each buttress.

In HV cables with wire rope in the typical grounding resistance opposing circuit appears. Their probability for lower "B" and "A" phases is high.

In HV cables without wire rope, lightning discharges are dangerous for upper "C" and sometimes for "A" phase and buttress.

Table 4

Effective location of non-linear overvoltage limiters on each buttress of 110 kV HV cable with wire rope. ($R_T=30$ Ohm)

NOL	$D_T P_T + D_D P_D$	$D_F P_F$	N_{YGX} , 100 km and 100 hour
No	0,1	0,005	10,5
<i>B</i>	0,069	0,005	7,4
<i>B, A</i>	0,034	0,005	3,9
<i>B, A, C</i>	0	0	0

Table 5

Effective location of non-linear overvoltage limiter on each buttress of 110 kV HV cable without a wire rope. ($R_T=30$ Ohm)

NOL	P_D	$D_D P_D$	$D_F P_F$	N_{YGX} , 100 km and 100 hour
No	0,4	0,2	0,5	70
<i>C</i>	0,254	0,127	0	12,7
<i>C, A</i>	0,145	0,0725	0	7,2
<i>C, A, B</i>	0	0	0	0

Table 6

The number of damages, calculated by the Formula 6, with three non-linear overvoltage limiters on each buttress, on the 110 kV HV cables with and without a cable ($R_T=30$ Ohm)

Presence of wire rope:	With wire rope	Without wire rope
N , 100 km, 100 hour	0,0025	0,5

If there in the design of NOL will be spark gap, then the number of damages will increase.

second it connected between upper flange and phase cable figure 4,b).

NOL divided into two types: with external spark gap and without it. To the first type the NOL connected strongly (figure 4,a), to the

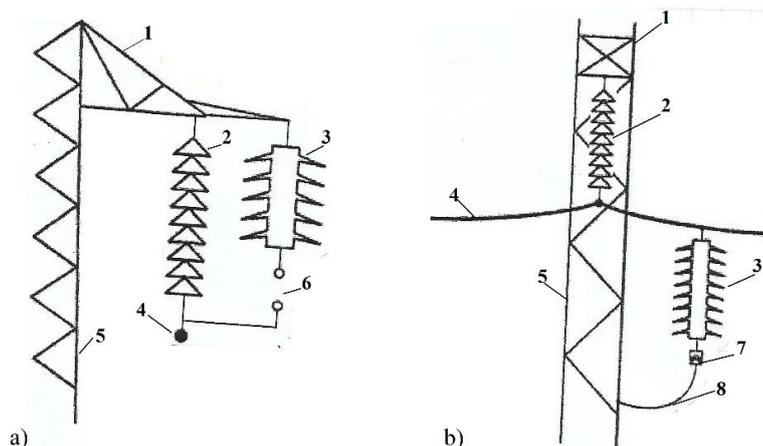


Figure 4. Connecting methods of NOL to the HV cables : a – with external spark gap, b – without spark gap.

Establishing the NOL with external spark gap. The spark gap is regulated only for operating of the lightning overvoltage and protects NOL from the commutation and quasistationary overvoltage and from the operating voltage of the electrical grid also. However, it should be considered:

- The commutation overvoltage is not dangerous for NOL;
- The quasistationary overvoltage in 110-220 kV HV electrical grid are not dangerous for the NOL, if there will be transformer with grounded neutral;
- At the influence of the operating voltage to the NOL during a long time, their volt-ampere characteristics are recovered.
- The long-term exposure of operating voltage is dries device and reduces the humidity risk of device

Establishing the NOL without external spark gap. The absence of spark gap in NOL is considered as the positivity, because:

- The speed of NOL to limit the overvoltage has been increased
- The probability of the wrong connection of spark gap is excluded, because of its absence
- At the big number of the NOL, the energy of the overvoltage spreads and it increases the technical reliability.

The absence of the spark gap gives the opportunity to connect to the buttress with special external device –” breaker” with the help of short wire (figure 4, b). If the NOL will be damaged in the electrical grid with grounded neutral, then there will pass one-phase short circuit current, and this will cause to the fast damaging of breaker and to disconnecting the NOL from cable. Despite of the fact, that its breakers will break the cable, its automatic reconnecting will be successfully. In this case broken grounding loop will not interrupt the later exploitation of HV cable and the damage of the equipment will be shown at the HV cables review.

Conclusion

At the condition of presence of internal overvoltage (commutation and quasi stationary) the NOL can be established with spark gap. At the establishing of NOL in HV cables the annual lightning hours and grounding resistance of buttresses should be considered. In dependence of the lightning striking, NOL can be established in HV cables with and without wire rope. Using of EMTP for establishing the NOL in buttresses and phases is expedient.

REFERENCES

1. *Quliyev Ə.M., Səfiyev E.S., Niftiyev S.N., Əhmədov E.N.* Yüksək gərginliklər texnikası. – Bakı: Politex mətbəəsi, 2016. – 152 s.
2. *Богатенков И.М., Бочаров Ю.Н., Гуменова Н.И., Иманов Г.М.* и др. Техника высоких напряжений. Под ред. Г.С. Кучинского – СПб.: Энергоатомиздат, 2003. – 608 с.
3. *Дмитриев М.В.* Применение ОПН в электрических сетях 6-750 кВ. – СПб.: Изд-во «Нива», 2007. – 60 с.
4. *Евдокунин Г.А.* Электрические системы и сети. – СПб.: Изд-во Синтез Бук, 2011. – 286 с.
5. Методические указания по применению ограничителей в электрических сетях 110-750 кВ. РАО «ЕЭС России» - М.: 2000.
6. *Дмитриев М.В.* Применение ОПН в сетях 110-220 кВ. Факторы риска – квазистационарные перенапряжения. «Новости Электротехники», N (41), 2006, 10с.
7. *Александров Г.* Теория применения ОПН для ограничения перенапряжений. «Новости Электротехники», N 6 (12), 2001, 7с.
8. *Кадомская К.П.* Нелинейные ограничители перенапряжений. Критерии выбора для разных условий эксплуатации. «Новости Электротехники», N 1 (25), 2003, 9с
9. *Дмитриев М.В.* Воздушные линии 110-220 кВ. Защита изоляции от грозových перенапряжений. «Новости Электротехники», N 6 (54), 2008, 7с.
10. Устройство и принцип действия ОПН 6-110 кВ. http://forca.ru/instrukcii-po-ekspluatatsii/podstancii/instrukciya-po-ekspluatatsii-ogranichitelei-perenapryazheniya-opn_2.html

YÜKSƏKGƏRGİNLİKLİ ELEKTRİK VERİLİŞ XƏTLƏRİNİN İFRATGƏRGİNLİKLƏRDƏN MÜHAFİZƏSİNİN YENİ ÜSULLARI

SƏFİYEV E.S., HÜSEYNOVA İ.Ə., HÜMBƏTƏLİYEVƏ S.T

Məqalədə yüksək gərginlikli hava elektrik veriliş xətlərinin daxili və xarici ifratgərginliklərdən mühafizə problemləri təhlil edilmiş, torpaqlama müqavimətindən asılı olmaqla ildırım mühafizə trosu olan və trossuz xətlərdə müasir qeyri xətti ifratgərginlik məhdudlaşdırıcılarının yüksək gərginlik xətlərində quraşdırılması üçün təkliflər irəli sürülmüşdür.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ

САФИЕВ Э.С., ГУСЕЙНОВА И.А., ГУМБАТАЛИЕВА С.Т.

Статья посвящена проблемам защиты от внутренних и внешних перенапряжений высоковольтных воздушных линий электропередач.

Рассмотрены вопросы применения нелинейных ограничителей перенапряжения в линиях с защитным тросом и без него, с учётом заземляющего сопротивления. Даны рекомендации по

применению нелинейных ограничителей перенапряжения в высоковольтных линий электропередач.

УДК 621.646.4:620.197:62-278

Состояние природных экосистем Азербайджана

Салимова Н.А.

АГУ Нефти и Промышленности

Ключевые слова: антропогенный, техногенный, окружающая среда, индекс экологических достижений, состояние водных ресурсов, качества воздуха

В связи с возросшим антропогенным и техногенным воздействием на окружающую природную среду одной из основных задач при анализе экологии стало получение детальной информации о фактическом состоянии природных экосистем Азербайджана, мониторинге, оценке и прогнозе их изменений под влиянием антропогенных факторов с тем, чтобы разработать научно-обоснованные мероприятия по улучшению экосистем страны. Первый положительный шаг в этом направлении был сделан уже после

достижения политической независимости страной уже в 1997 г. изданием «Состояние окружающей среды Азербайджанской Республики», в котором на основании имеющихся на тот период статистических и научных данных в общем виде была дана оценка экологического состояния территории Азербайджана. Вместе с тем, за прошедший период страна проделала впечатляющий шаг в своем экономическом развитии. Реализованы ряд крупных промышленных проектов в нефтяном и не нефтяном секторах, разработана правитель-

ственная программа по социально-экономическому развитию регионов. В этой связи глубокое исследование нынешнего экологического состояния страны и его регионов на базе общепринятых и развитых за последние годы подходов и критериев становится все более актуальным. Полученные результаты в первую очередь могут быть крайне полезны и учтены при разработке социально-производственных проектов с тем, чтобы не повторять негативных ошибок прошлого, а также стать научной базой мероприятий, которые необходимы будут приняты для улучшения окружающей среды.

Эксплуатация экологического потенциала природных систем традиционно не входит в категорию природопользования, однако чистый воздух, вода, продукты питания – это тот же самый природный ресурс, столь же дефицитный на одних территориях, богатый на других и точно в той же степени, как и прочие ресурсы, исчерпаемый. Его носителем является способность природы к самовосстановлению. Чем большим потенциалом устойчивости обладают экосистемы и тем больше чистого воздуха, воды, пищи достанется в конечном счете, человеку.

При анализе современного экологического состояния территории Азербайджана и разработке сценариев будущего развития следует учитывать

глобальные природные и антропогенные тренды: нарушение климатической устойчивости, загрязнение среды, истощение ряда минеральных ресурсов и ухудшение ресурсной базы рыбного промысла.

Экологическая оценка стратегий строится на проверке использования данных о пороговых значениях толерантности экосистем и других объектов живой природы. В экологии проблема порогов существования решена лишь на принципиальном уровне. Поэтому используются промежуточные оценки – например энергетический эквивалент антропогенной нагрузки, индекс устойчивости экосистем, социальная напряженность и т.д.

Является ли территория Азербайджана в целом экологически самодостаточной – вот вопрос, который в первую очередь требует детального анализа. Чтобы ответить на поставленный вопрос об экологической самодостаточности территории Азербайджана, необходимо проанализировать принятые в мире ряд экологических показателей – индикаторов экологического состояния страны.

Программой развития ООН (ПРООН), на основании доклада о состоянии уровня жизни в 173 странах мира за 2001-й год был предложен индекс человеческого развития (HDI), который складывается из 4-х показателей: прогнозируемая продолжительность жизни; грамотность среди

взрослого населения; доступность образования; валовой внутренний продукт на душу населения. Рассчитанные для 173 стран мира значения HDI занимают диапазон от 0,983 (Япония) до 0,045 (Гвинея). В списке из 173 стран Азербайджан в 2001 г. занимал 88 место. По показателю HDI, равного 0,741, Азербайджан уступал странам Закавказья и другим сопредельным странам.

Кроме того, учеными Йельского и Колумбийского университетов и рабочей группой Всемирного экономического форума среди 142 стран рассчитан индекс экологической устойчивости. В общей сложности сопоставлялись 20 показателей: плотность населения страны, количество горных выработок и нефтедобывающих установок, способность государства противостоять кризисам в экологической области, уровень доходов граждан и др. По всем показателям экологических индексов Азербайджан уступал странам Закавказья и другим сопредельным странам, за исключением Туркмении.

Учеными Йельского и Колумбийского университетов и рабочей группой Всемирного экономического форума к открытию Всемирного экономического форума в январе 2006 г. разработан *Индекс экологических достижений* (Environmental Performance Index) государств мира. Каждая страна оценивалась на основе 16 критериев: «Экологическое здоровье»,

«Качество воздуха», «Состояние водных ресурсов», «Биологическое разнообразие», «Продуктивность природных ресурсов», «Устойчивое энергетическое развитие». Оценка проводилась по 100-бальной шкале. Азербайджан, набрав 55.7 баллов, занял 95-е место среди 133 стран.

Используя данные о площади природных и нарушенных человеком земель, можно оценить вклад каждой страны как в сохранение глобальной устойчивости (площадь естественных экосистем), так и в потери этой устойчивости (нарушенные земли, города, искусственные агроценозы). Известно, что наибольший социально-экологический и экономический эффект в стране может быть достигнут в случае, если соотношение между преобразованными и непреобразованными экосистемами не превышает 2/3 (Реймерс, 1990). Соотношение преобразованных и непреобразованных экосистем в стране крайне неблагоприятно и свидетельствует о силе и мощи антропогенного давления на экосистемы с потенциальными неблагоприятными последствиями. Это и неудивительно: на каждого жителя страны приходится всего 0,14 га площади лесов (при норме 1га) и в последние годы и этот показатель снижается.

Территория Азербайджана в целом характеризуется широким многообразием техногенных и антропогенных процессов,

негативно воздействующих на окружающую природную среду. В этой связи показатели коэффициента антропогенности и техногенности территории Азербайджана во много раз превосходят эти показатели для всех прикаспийских государств.

Это дает основание говорить о значительно более высокой степени напряженности ресурсно-экологического потенциала территории Азербайджана по сравнению со всеми другими прикаспийскими государствами. В первую очередь это связано с тем, что в ряде регионов создались зоны социального, экологического, а также экономического риска.

Отходы – это нефтяные пятна, губительные для жизни почв и океанов. Утечки нефти и нефтепродуктов в природную среду имеют место в результате транспортировки и на всех этапах добычи и переработки, в связи с тем, что производственный цикл нефтедобывающего производства далек от экологичности. На отдельных его этапах теряется значительное количество сырья. Ежегодные мировые потери нефти и её производственных согласно подсчетам превышают 2% от ежегодной добычи нефти. Причем размер производственных потерь нефти, связанных с её добычей и накоплением, достигает на суше 5 млн.т. в год. При переработке нефти и передаче нефтепродукции предприятиям теряется, согласно этим оценкам, около 8

млн. т. в год, из которых около 3 млн. т. задерживается на суше. Учетные потери нефтепродуктов при их большом и разнообразном использовании составляют 27 млн. т. в год. Из этого количества на суше оседает 9 млн. т. в год, а остальные 16 млн. т. составляющие преимущественно легкие фракции нефти и ее продуктов, постепенно диффундируют в атмосферу и со временем приводят к вторичному загрязнению почв. Косвенные данные свидетельствуют о том, что только 1/3 нефтепродуктов, выброшенных со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов, достигают морей и океанов. Остальные 2/3 оседают на суше, причем «ловушками» для них служат почвы, которые, пропуская нефтепродукты через свою толщу, сорбируют и тем самым задерживают многие, и в том числе токсичные вещества и продукты их разложения. Ежегодно в мировой океан из-за проливов попадает 6 миллионов тонн нефти. Наблюдения из космоса показали, что тонкая нефтяная пленка покрывает не менее 1/4 мирового океана.

В начале 70-х годов прошлого столетия мировую общественность потрясло сообщение о том, что ежегодно в Мировой океан попадает 5-10 млн. т нефти. В результате аварий судов, промывки резервуаров танкеров, утечек нефти при добыче ее в шельфовой зоне ежегодно в воды океана поступает 12-15 млн. т нефти.

Загрязнение Мирового океана нефтью и нефтепродуктами достигла уже 1% его общей поверхности. Атмосфера Земли также является косвенным источником поступления углеводородов в Мировой Океан. Образующиеся на суше в результате переработки и использования нефти легкие фракции углеводородов поступают в воздушный бассейн и, рассеиваясь, постепенно разносятся на значительные расстояния и вместе с атмосферными осадками поступают как на поверхность земли, так и в акватории. В среднем каждый год из атмосферы в Мировой океан поступает 0,6 млн. т углеводородных загрязнений. При штиле каждая тонна нефти за 10 мин. покрывает тонкой пленкой 1800 м² водной поверхности при средней толщине слоя 100 мкм. Нефтяная пленка приводит к гибели оплодотворенной икры, нарушает процессы фотосинтеза и выделения кислорода, осуществляемого фитопланктоном, т.е. происходит нарушение газо- и влагообмена между атмосферой и гидросферой.

В конце 70-х годов прошлого столетия в мире было перемещено свыше 3000 млн. т нефти.

Водная среда является вторым объектом массивного загрязнения сточными водами, а также дождевыми и талыми водами, несущими значительную массу веществ органического и

минерального происхождения. Содержание вредных веществ в воде определяется их концентрацией: количеством мг, находящемся в 1 л воды (мг/л). Максимальная концентрация вредных веществ в воде также называется ПДК. Она может быть разной в зависимости от назначения водоемов: водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и водных объектов, используемых для рыбо-хозяйственных целей.

Вредные вещества в окружающей среде могут мигрировать в пределах, ее составляющих: например, вещество, попавшее в воду, может перемещаться с ней независимо от того находится ли оно в растворе или адсорбировано на взвешенных частицах. В атмосфере вещество может переноситься атмосферными течениями. Распространение веществ в животном или растении зависит от механизма процессов переноса в организме. Миграция веществ в почве несколько отличается от переноса в указанных выше системах, т.к. она осуществляется в основном в результате диффузии или массопереноса.

При поступлении веществ в окружающую среду они могут разрушаться фотохимически, окисляться, восстанавливаться или гидролизироваться. При поступлении веществ в растительные и животные организмы они могут накапливаться в них (биоаккумулироваться) и

переходить по пищевой цепи (цепи питания). Так, вредные вещества, загрязняющие воздушную среду, переносятся в водную среду, причем часто с изменением своего состояния. Характерным и распространенным примером этого являются кислотные дожди, образующиеся из сернистого ангидрида и оксидов азота, которые загрязняют воздух в основном вследствие сгорания органического топлива.

Увеличивающаяся кислотность природных вод и грунта стала проблемой для значительных территорий планеты. Как уже известно, кислотность связана с переносом и осаждением диоксида серы, оксида азота и продуктами их окисления. Уровень концентрации транспортируемых газов не так велик, чтобы нанести непосредственный ущерб окружающей среде; проблему создает их накопление. В качестве примера приведем накопление вредных выбросов, которые конкретно впервые наблюдалось в озерах и реках Швеции и не могло быть объяснено выбросом диоксида серы только в самой Швеции. Было доказано, что много материала, «виновного» в этом было перенесено из высоко индустриализированных областей Англии и Центральной Европы.

Причем этому переносу содействовали высокие промышленные трубы, применяемые в этих областях во избежание локальных проблем с загрязнением окру-

жающей среды в приземном слое. Аналогичные выводы были сделаны по Норвегии, Финляндии, Австрии и Швейцарии, которые оказались «поглотителями» сернистых соединений от более высоко промышленных стран-соседей. Полученные результаты-выводы были подтверждены исследованиями, проведенными Организацией экономического сотрудничества и развития в течение 1973-1975 г.

Размер ущерба окружающей среде оценить трудно, потому что он зависит от типа почв и коренных пород. Предположительно, что кремнеземистые подстилающие грунты, тонкие слои почв и мягкие воды территорий, на которых выпадают осадки, особенно ранимы. Это связано с относительно малой растворимостью каменных пород и соответственно с недостатком в воде растворенных веществ, которые могли бы смягчить в качестве буфера изменение кислотности. А наблюдаемое существенное уменьшение численности рыб приводит к уменьшению пищевых веществ на всех уровнях цепи.

Примером перехода вредных веществ, загрязняющих Каспийское море и воздух по пищевой цепи, является также фтор (F): попав в растения которые поедаются животными, с их молоком и мясом, он переходит в пищу человека. В результате не

только у животных, но и у человека наблюдается размягчение костей. Кстати, полное отсутствие в питании человека фтора вызывает кариес зубов, в связи с чем фторируют водопроводную воду. Другим примером перехода вредных веществ по пищевой цепи является движение попавшей в воду ртути, которая разлагается там бактериями, с ними попадает в пищу рыбам, а с рыбой – в пищу человека.

Ухудшение природной и окружающей среды, особенно водной, создает и развивающееся применение в сельском хозяйстве химических удобрений и ядохимикатов. Многочисленную группу ядохимикатов представляют пестициды.

Пестициды (от лат. убиваю заразу) – это ядохимикаты, химические препараты

(инсектициды, фунгициды, гербициды, акарициды, зооциды и др.), используемые для защиты сельскохозяйственных растений от вредителей, болезней и сорняков, а также для уничтожения паразитов сельскохозяйственных животных, вредных грызунов и др. Пестициды – это также, и средства, привлекающие и отпугивающие насекомых, регулирующие рост и развитие растений, применяемые для удаления листьев, цветов и др.

Использование пестицидов приводит к отрицательному влиянию их на экосистемы и здоровье человека, поэтому их применение необходимо в минимальных количествах и лишь там, где невозможно обойтись биологическими или другими безвредными средствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев И.Г. Каспийская нефть Азербайджана М., Известия, 2003, 712 с.
2. Браганский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. М., РАН, Academia 2002, 261 с.

Azərbaycanda təbii ekosistemin və ziyyəti

N.Ə.Səlimova

Azərbaycanda ekoloji sistemin və ziyyəti bir sıra amillərdən asılıdır. Bu amillərin aradan qaldırılması üçün dövlət səviyyəsində bir sıra tədbirlər həyata keçirilmişdir. Bununla yanaşı Respublikamızda ekoloji və ziyyətin müasir analizi göstərmişdir ki, ətraf mühitin çirklənməsi bəzi mineral ehtiyatların düzgün istifadə edilə bilməməsi və balıq ehtiyatlarının azalması ekosistemə ziyan vurmuşdur.

Bu işdə Respublikanın ekosistemində yeni monitorinqlərin aparılması yolları göstərilmişdir.

State of natural ecosystems in Azerbaijan

N.A.Salimova

Depend on series of factors. For removal of these factors the series of measures have been conducted on the state level. On a level with our Republic shown that in result of pollution of environment, abnormal processing of the some mineral resources and decrease of the fish resources caused damage to ecosystem.

In this work the new ways conducting of monitoring in our Republic have been shown.

УДК621.377.624.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОРОШОК В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРБЕТОННЫЙ КОМПОЗИЦИИ

Амиров Ф.А., Шыхалиев К.С.

Азербайджанский Универстет Нефти и Промышленности

Ключевые слова: битум, минеральные порошок, полимер, композиция, пенетрация, модификация, активизация, асфальтовязущее вещество.

Битум, применяемый при выполнении клеочной гидроизоляции, представляет собой остаток перегонки нефтепродуктов. Это твёрдая на вид, чёрная блестящая масса, которая при воздействии длительных нагрузок сохраняет пластичность даже в условиях низких температур.

С течением времени при хранении и в эксплуатационных условиях под действием солнечного света и кислорода воздуха состав и свойства битумов из-

меняются: в них увеличивается относительное содержание твёрдых и хрупких составляющих и соответственно уменьшается количество маслянистых и смолистых фракций, в связи с чем повышается хрупкость и твёрдость (процесс старения). Поэтому процесс модификации битума является весьма актуальным.

Улучшить свойства битумов возможно путём совмещения их с полимерным

Модифицирован дорожный битум и минеральный порошок для изготовления асфальтобетонной смеси. Показано, что оптимальное количество добавки минерального порошка в битум составляет 4-5%. Исследована технология соединения отходов резины с нефтяными битумами.

Минеральный порошок играет роль добавки, структурирующий битум в асфальтовязущее вещество и обеспечивающее монолит зерна щебня и песка. Минеральный порошок придаёт асфальтобетону плотность, прочность и теплостойкость, но при избыточном содержании неактивированный минеральный порошок может привести к повышенной хрупкости и ухудшению его деформационных качеств при низких температурах.[1-4]

Активизация минерального порошка повышает однородность асфальтобетонной смеси и, как следствие, степень однородности его порового пространства.

Наиболее плотная упаковка частиц смеси при применении активированного минерального порошка обуславливает тенденцию к образованию замкнутых пор.

Так, для асфальтобетона с неактивированным минеральным порошком -17-20%, что в значительной степени сказывается на повышении таких важных свойств асфальтобетона, как морозостойкость и длительная водостойкость[5].

В качестве минерального порошка использовано остатки Гюздекского каменного карьера [6].

С целью определения эффективности сцепления активного битума (В65) с поверхностью минерального порошка и битума проводился на лабораторном смесителе при температуре 120 С в течении 20 минут.

Полученные данные представлены в табл. 1

Таблица 1

Показатели активного битума с поверхностью минеральных материалов

Материалы	Степень сцепления	
	Без добавки	С добавкой 2-3%
Мингечаурский песок	37	49
Гюздекский порошок	51	60

В дальнейшем, на основе полученных минеральных порошков и активного битума (B75) была изготовлена асфальтобетонная смесь состава: (масс. Ч. -46); минеральный порошок -26; битум -10; высокомолекулярная нефтяная кислота -2.

В ряде экспериментов активный порошок шинной резины сначала перемешивали с минеральными компонентами асфальтобетона на стандартном смесительном оборудовании, затем заливали смесь горячим битумом и дополнительно перемешивали всего в течении 50-100 секунд.

Несмотря на столь короткое время смешения, при этом происходит эффективное образование прочных связей между частицами резинового порошка, молекулами битума и минеральными компонентами смеси. В результате,

существенно уменьшается температурный коэффициент прочности асфальтобетона, не увеличивается температура размягчения дорожного покрытия.

Например, введение 2 вес.% активного резинового порошка в обладающий хорошими свойствами асфальт марки А приводит к увеличению его температуры размягчения в два раза, при этом возрастают морозостойкость и упругость асфальтобетона.

Как показали проведённые лабораторные исследования, такая технология введения активного резинового порошка не сопровождается деструкцией макромолекул, что обеспечивает вполне удовлетворительные эластические свойства дорожного покрытия. Введение активного порошка приводит к резкому уменьшению этих свойств

Основные показатели минерального порошка

Наименование показателей	Нормы по видам порошка		
	Активированный	Неактивированный	Цементная пыль
Содержание глинистых примесей (полуторных окислов $Al_2O_3+Fe_2O_3$, в составе измельчённой породы, % по массе	6,7	1,7	1,7
Содержание частиц, % по массе мельче 0,09 мм	75	40	60

Пористость, % по объёму	30	40	45
Набухание смеси минерального порошка с битумом, % по объёму	2,0	3,0	3,5
Показатель битумоёмкости, г на 100 см ³	60	70	100
Влажность, % по массе	0,5	1,0	1,2
Водостойкость образцов из смеси порошка с битумом, %	0,95	0,9	0,8

Технические преимущества технологии: продление срока службы дорожных покрытий, гидроизоляции сооружений; снижение затрат на ремонт и эксплуатацию дорожных покрытий; сокращение продолжительности процесса модификации битума по сравнению со старыми методами совмещения битума с резиновой крошкой.

Очень хорошие результаты даёт применение материалов РБК в качестве вяжущего для литых асфальтов при строительстве и ремонте автомобильных дорог и тротуаров.

Процесс смешения битума с резиновым порошком сопровождается изменением основных свойств битума: происходит увеличение теплостойкости, понижение температуры хрупкости, увеличение деформируемости.

Широкомасштабное внедрение модифицированных битумов позволяет

решить одновременно две важных проблемы:

проблему повышения качества и продления сроков службы дорожных асфальтобетонных покрытий, сокращения затрат на их ремонт, сбережение ресурсов, расходуемых на ремонтные работы;

-экологическую проблему масштабной утилизации изношенных автомобильных шин и отходов РТИ.

Очевидно, что давняя идея совместного и взаимного решения этих проблем, способна воплотиться в практику только в случае достижения действительно неординарных и экономически эффективных результатов в деле улучшения качества и долговечности асфальтобетонных дорожных покрытий при соединении их с резиной из шин. Только в этом случае шоссе может стать местом, где резина встречается с резиной, проявляя свои лучшие качества и принося дополнительную пользу.

Модифицирован дорожный битум и минеральный порошок для изготовления

асфальтобетонной смеси. Показано, что оптимальное количество добавки минерального порошка в битум составляет 4-5%. Исследована технология соединения отходов резины с нефтяными битумами.

Минеральный порошок играет роль добавки, структурирующий битум в асфальтовязущее вещество и обеспечивающее монолит зерна щебня и песка. Минеральный порошок придаёт асфаль-

тобетону плотность, прочность и теплостойкость, но при избыточном содержании неактивированный минеральный порошок может привести к повышенной хрупкости и ухудшению его деформационных качеств при низких температурах.

В качестве минерального порошка использовано остатки Гюздекского каменного карьера.

Таблица 2

Результаты испытаний асфальтобетонной смеси

Наименование показателя	Асфальтобетон		
	Исходный битум	Активированный минеральный порошок	ГОСТ 912827
Средняя плотность, г/см ³	2,25	2,36	-
Остаточная пористость, %	2,6	1,98	2.5-5.0
Водонасыщение, % по объему	2,0	1,4	1,5-4,0
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:			
20 °С	3,0	3,8	2.0
50 °С	1,0	1,9	0.9
0 °С	6,0	7,6	12
Коэффициент водостойкости	0.86	0,98	0,75

Активизация минерального порошка повышает однородность асфальтобетонной

смеси и, как следствие, степень однородности его порового пространства.

Наиболее плотная упаковка частиц смеси при применении активированного минерального порошка обуславливает тенденцию к образованию замкнутых пор. Так, для асфальтобетона с неактивированным минеральным порошком -17-20%, что в значительной степени сказывается на повышении таких важных свойств асфальтобетона, как морозостойкость и длительная водостойкость .

Оптимальное количество добавки в битум составляет 4-5%. В этом случае понижение глубины проникания иглы не превышает для битума марки БНД 60/90 – 19%, а для битума марки БНД 90/130 – 28%. Растяжимость при этом понижается соответственно от 98 до 170,1 мм и от 100 до 260 мм. Однако, заниженные значения растяжимости можно считать вполне приемлемыми. В ряде работ {13-18} показано, что высокие значения этого показателя указывают лишь на однородность вяжущего, но могут стать причиной снижения сдвигоустойчивости покрытия. В нормативных документах многих стран, вероятно по этой причине, показатель растяжимости не регламентируется стандартный метод определения растяжимости не отражает фактических условий работы битумов в дорожной конструкции. Продолжительность единичного воздействия динамической нагрузки при проходе автомобиля составляет около 0,1-1,5 мм, а скорость деформирования

соответствует значениям примерно 600-1000см/мин. Относительные температурные деформации в асфальтобетонном покрытии также не превышает 0,001,

Анализ полученных нами данных показал, что по комплексу наибольшими потенциальными возможностями для улучшения свойств битумных вяжущих , обладает крошка из резин общего назначения, в том числе шинная.

При этом полностью снимается проблема с сырьём, поскольку производство каучуков и полимеров в основном монополизировано, в то время как производство резиновой крошки не имеет этих ограничений, имеющееся оборудование по производству резиновой крошки легко может быть развернуто при наличии на нее заметного спроса.

Резина, являясь эластомерным материалом с уникальным комплексом свойств, представляет собой особо многотоннажный продукт химической технологии, один из конечных продуктов цепочки переработки нефти и газа, который широко используется в различных отраслях жизни. Масштабы производства резиновых изделий чрезвычайно велики и также велики масштабы образующихся резиновых отходов. Сокращения производства резины в ближайшем будущем не предвидится. Поэтому отходы резины являются практически неисчерпаемым источником

качественного эластомерного сырья для улучшения свойств вяжущих.

.В дорожном строительстве активный порошок дискретно девулканизованной шинной резины имеет вполне очевидные преимущества перед другими шинными порошками.

Например, введение 2 вес.% активного резинового порошка в обладающий хорошими свойствами венгерский асфальт марки АВ-12/F-G приводит к увеличению его температуры размягчения в два раза, при этом возрастают морозостойкость и упругость асфальтобетона.

Срок службы асфальтобетонных покрытий, приготовленных с применением в качестве вяжущего битумов, модифицированных по новой технологии в 3 раза выше, чем срок службы покрытий с использованием немодифицированных битумов при тех же условиях эксплуатации. Покрытия позволяют в 2 раза снизить уровень шума и вибрации, уменьшить возможность образования ледяной корки, повысить сцепление, сократить тормозной путь.

Путём изменения гранулометрического состава минеральной части

асфальтобетонной смеси получена пористая структура, которая в хорошо подобранном составе смеси находится в пределах 4-5 % от массы смеси.

Определено оптимальное содержание битума, при котором у асфальтобетонной смеси выявлены наилучшие показатели.

Анализ полученных данных показал, что по комплексу параметров наибольшими потенциальными возможностями для улучшения свойств минеральных порошков обладает крошка высокомолекулярной нефтяной кислоты (ВМНК).

Для активизации минеральных порошков следует применять в активирующую смесь, содержащую анионные ПАВ в смеси с вязкими нефтяными битумами. Соотношение ПАВ и битума в активирующей смеси по массе должно быть 0,2:1

Проведённые работы показали значительное преимущество асфальтобетонных композиций на композиционном битумнорезиновом вяжущем при устройстве верхних слоёв покрытий в сравнении с традиционными горячими асфальтобетонными смесями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шыхалиев К.С. Композиция на основе битума и резиновой пыли. Резиновая промышленность. Москва, 2005, с. 131-142.

2. Пособие по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов. Москва. Союздор НИИ, 1991, с. 182.
3. Резинобитумный композиционный материал. Технические условия. ТУ 5718-004-0520977 в-01.
4. Шихалиев К.С. Пути использования изношенных шин в Азербайджанской ССР. Обзорная информация, сер. "Транспорт", Баку, АзНИИНТИ, 1982, с. 14.
5. Исследования влияния резиновой крошки на физико-механические показатели нефтяных битумов. Вестник Тамбовского Государственного технического университета. / 2005 г. Т. 11. № 4, с. 923-930.

POLİMERBETON KOMPOZİSİYASININ TƏRKİBİNDƏ MİNERAL DOLDURUCULARDAN İSTİFADƏ OLUNMASI

Əmirov F.Ə., Şixəliyev K.S.

Neft yol bitumlarının fiziki-mexaniki xassə lə rini yüksə ltmə k mə qşə diylə kompozisiyanın tərkibinə polimer tullantıları ilə yanaşı mineral dolduruc da əlavə olunmuşdud. Nəticədə polimerasfaltbeton kompozisiyasının əsas göstəriciləri 2 dəfə artmışdır.

USE OF MINERAL POWDER IN THE COMPOSITION

POLIMERBETONNYJ COMPOSITION

Amirov Said Florian Shikhaliyev, K.s.

Key words: bitumen, mineral powder, polymer, composition, penetration, modification, activation, asfaltovjashushchee dechlorinati. The key part, allowing to join separate parts of the marked complex problem and to solve tasks in view, there should be a technology of connection of waste of rubber with the oil bitumen, considering all complexity. Being based on the principles resulted above, we develop technology of reception of rubber-bitumen compositions by updating of bitumen by rubber waste in the form of crumbs and properties of the received compositions are investigatedительной обработки и подгрунтовок

УДК 542.952.6

**СИНТЕЗ ВЫСШИХ МЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННО- ЖИДКОСТНОГО
КАТАЛИЗАТОРА И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

Мамедханова С.А., Мамедова Н.А., Алиева Г.А.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и промышленности, г. Баку

Ключевые слова: ионно-жидкостной катализатор, метакрилат, перекис бензоила, загрузающие и депрессорные присадки

Представленная статья посвящена изучению синтеза метакрилатов из метакриловой кислоты и алифатических спиртов нормального строения и выяснению возможности применения их полимеров в производстве присадок к нефтяным смазочным маслам.

Из литературы известно, что полимеры высших эфиров метакриловой кислоты (высших метакрилатов) широко известны как эффективные загрузающие и

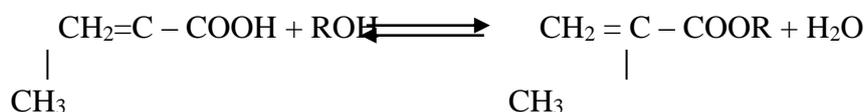
депрессорные присадки к нефтяным смазочным маслам [1-4].

Прямая этерификация карбоновых кислот алифатическими спиртами является классическим методом получения сложных эфиров и хорошо изучена еще в конце прошлого века И.А.Меншуткиным [5].

Эта реакция является обратимой, что не позволяет получить высоких выходов эфиров при стехиометрических соотношениях реагентов. Для увеличения выхода

эфиров синтез осуществляется в среде органических растворителей, отводящих воду из зоны реакции в виде азеотропов. В качестве таких растворителей применяли

толуол, а в качестве катализатора использовали ионно-жидкостной катализатор-N-метилпирролидонгидро-сульфат [6] по ниже следующей схеме:



где: R-спиртовой радикал C₇-C₁₂, C₁₂-C₁₆

Оптимальные условия этерификации метакриловой кислоты смесями спиртов C₇-C₁₂ и C₁₂-C₁₆: температура 110⁰С, длительность опыта – 2,5-3 часа, при мольном соотношении метакриловой кислоты к спирту 1:1,2 количество толуола – 100мл, количество ионно-жидкостного катализатора – 3%, ингибитора

полимеризации (гидрахинон) – 0,1%. Оканчание реакции определялось по выделившейся воде. После реакцию массу нейтрализовали 1%-ным водным раствором диэтиламино, промывали водой до нейтральной реакции. Физико-химические свойства полученных метакрилатов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические свойства метакрилатов на основе метакриловой кислоты и смесей спиртов C₇-C₁₂, C₁₂-C₁₆

Наименование исходного спирта	Кислотное число эфира-сырца, мгКОН/гр.	Эфирное число нейтрального эфир, мгКОН/гр.а	Выход эфиров	d_4^{20}	n_d^{20}
Фр. спиртов C ₇ -C ₁₂	8	223	92,0	0,892	1,4423
Фр. спиртов C ₁₂ -C ₁₆	6	180	90,0	0,872	1,4505

Главным потребителем высших метакрилатов является промышленность полимерных присадок. Основное назначение полиметакрилатных присадок – загущение смазочных масел, повышение их индекса вязкости и снижение температуры застывания. В соответствии с этим выпускается 2 типа полиметакрилатных присадок – вязкостные (загущающие) и вязкостно - депрессорные.

Полимеризация полученных высших метакрилатов проводилась следующим образом: в реактор загружали растворитель и мономер. Смесь при перемешивании нагревалась до 80°C и к ней добавлялся инициатор полимеризации. Температура полимеризации 110°C, длительность – 6 часов. В качестве инициатора использовалась перекись бензоила. Полимеризация проводилась в среде растворителей – толуола и вазелинового масла, которые предназначаются для торможения бурнопротекающей по цепному механизму реакции полимеризации, а также для лучшего отвода тепла реакции. При проведении полимеризации без растворителя образуются нерастворимые в маслах высокомолекулярные полиметакрилаты.

Если в качестве растворителя использовался толуол, то выход полимера оценивался следующим образом: в полученный полимеризат добавляли небольшое количество анилина для разрушения перекиси бензола и загружали

его в колбу Вюрца для отгона толуола и непрореагировавшего эфира. Основная часть толуола отгонялась при атмосферном давлении, а остаток его и непрореагировавший эфир – в вакууме при остаточном давлении 5 мм.рт.ст. перегонка проводилась в токе азота до максимальной температуры в жидкости 170-180°C.

По весу оставшегося в колбе полимера судили о его выходе. Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрическим методом. При проведении полимеризации в растворе вазелинового масла выхода полимеров находились методом диализа.

Полимеризация эфиров на основе МАК и технической смеси синтетических спиртов C₁₂-C₁₆ проводилась в растворе толуола /133,134/. Растворитель брали в количестве 150-250% от веса мономера, инициатор полимеризации перекись бензоила – 0,3-0,5%. Полимеризации были подвергнуты образцы неперегнанного и перегнанного в вакууме эфиров. Результаты опытов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты полимеризации метакрилатов, полученных из МАК и спиртов $t=95-100^{\circ}\text{C}$, $\tau=6$ час.

Наименование эфира	Количество, %вес		Выход ПМА, %вес	Вязкость концентр. ПМА в масле, сст.	Молекулярный вес ПМА
	Растворителя	Перекиси бензоила			
Неперегнанный эфир на основе МАК (R-C ₇ -C ₁₂) Эфирное число-220	75	0,2	80,0	-	21500
	120	0,3	78,0	-	12400
	120	0,2	70,0	-	8000
	250	0,1	70,0	-	4000
Неперегнанный эфир на основе МАК (R-C ₁₂ -C ₁₆) Эфирное число-180	200	0,4	91,5	-	12000
				-	

В заключении можно сделать, следующие выводы:

1. Была проведена реакция этерификация акриловой кислоты и алифатических спиртов в присутствии ионно-жидкостного катализатора N-метилпирролидонгидросульфата.

2. Установлено, что эфиры на основе метакриловой кислоты и технических

смесей высших спиртов C₇-C₁₂, C₁₂-C₁₆ полимеризовались в толуоле в следующих условиях: температура 110⁰С, длительность 6 часов, количество толуола 150-250% от веса эфира, количество перекиси бензоила 0,3-0,7% масс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фазилов С. Ф., Султонов Г. Н., Атауллаев Ш. Н., Фармонов Х. Ф., Мавлонов Б. А., Садуллаев Ш. А. Исследование депрессорных присадок к дизельным топливам, полученных на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот // Молодой ученый. — 2013. — №5. — С. 192-195.
2. Яриев О. М. Синтез, свойства полимеров и сополимеров на основе акриловых мономеров, содержащих гетероциклические группы. // Автореф. дисс... докт. хим. наук. Ташкент, 1991.-50с. 3.

3.С.Ф, Мавлонов Б.А, Махмудов М. Ж. Депрессорные свойства привитого сополимера линейного полиэтилена с метиловым эфиром метакриловой кислоты. Поколение будущего: Взгляд молодых ученых Материалы Международной молодежной научной конференции Курск, 2012. С.216–217.

4.М.А. Меншуткин, ЖРХО, 10,367, (1878)

5.Аббасов В.М., Ахмедова С.З.,Рзаева Н.Ш., Керимов П.Н.,Талыбов А.Г., Шахмамедова А.Г. Синтез аллилового и пропаргилового эфира природных нефтяных кислот в присутствии ионной жидкости в качестве катализаторов Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. №8, 2015, с. 26-32

**İON MAYESİ KATALİZATORU İŞTİRAKINDA YÜKSƏK METKRİLATLARIN
ALINMASI VƏ ONLARIN POLİMERLƏŞMƏSİ**

Məmməd xanova S.Ə., Məmmədova N.Ə., Əliyeva G.A, Abbaslı N.Ə.

Təqdim olunmuş məqalə metakril turşusu və alifatik spirtlər əsasında ion mayesi katalizatoru N-metilpirrolidondihidrosulfat iştirakında metakrilatların alınmasına həsr edilmişdir. Alınmış metakrilatların polimerləşməsi aparılmış, polimetakrilatlar isə sürtgü yağlarına aşqar kimi tətbiq edilmişdir.

**İN THE PRESENCE OF THE İONİC LIQUİD CATALYST AND POLYMERİZATION
BUYİNG HİGH METACRİLATS**

Mammadkhanova S.A, Mamedova N.A., Aliyeva G.A., Abbasli N.A.

Represented article was devoted to metacril acid and receiving aliphatic alcohol. Metacrilates polymerization were purchased, have been suggested as additives to lubricating oils while polymetakrilates.

УДК 605.766.2

**Получение ароматических эфиров природных нафтеновых кислот
и изучение их физико-химических свойств**

Х.Ф.Фарзанех, С.А.Мустафаев

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Ключевые слова: нафтеновых кислот,
хлорангидриды, сложные эфиры,
пластификаторы, ароматические эфиры.

Несмотря на значительный объем выпуска сложных эфиров потребности в них удовлетворяется не полностью ввиду дефицита сырья и его высокой стоимости. В этой связи нефтяные кислоты, полученные при выщелачивании нефтяных дистиллятов представляют определенный интерес, так

как с одной стороны они являются доступным и дешевым нефтяным сырьем, с другой сложные эфиры полученные на их основе отличаются ценным комплексом свойств-хорошей растворяющей способностью в органических растворителях, не токсичностью, химической стоимостью,

малой летучестью, высокой температурой кипения, низким значением кислотного числа, низкой температурой застыванием. Поэтому вовлечение нефтяных кислот в нефтехимии-получении сложных эфиров ароматического ряда до сих пор не изучены достаточно, хотя последние, могут расширить сырьевые ресурсы для производства пластификаторов и синтетических смазочных масел, основы различных смазочных и лакокрасочных материалов, сырья производства лакокрасочных материалов сырья для получения присадок и ряд других веществ.

Ранее нами были изучены некоторые ароматические эфиры высокомолекулярных нафтеновых кислот, выделенные из масляных фракций [1]. Что же касается сложных эфиров низкомолекулярных нафтеновых кислот ароматического ряда, то литературе имеются очень скудные данные.

Исходя из выше изложенного целью данного исследования являлись получение и изучение некоторых сложных эфиров низкомолекулярных нафтеновых кислот ароматического ряда.

Сырьем являлось нефтяные кислоты, выделенные щелочной обработкой из керосиновой фракции смеси Бакинских нефти морских месторождения. После очистки от неомыляемых, последние подвергались хлорированию тионилхлоридом по методике-описанной в работе [1].

Перевод нефтяные кислот в хлорангидриды обусловлен их высокой реакционной способностью и большим выходом эфиров природных нефтяных нафтеновых кислот (ННК).

Для этой цели широкая хлорангидридов подвергались фракционирования с получением узких фракций, качества которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели ННК керосиновой фракции и их хлорангидридов

Компонент	Преданы выкипания (при 0,27-4,0 кПа), °С	ρ_4^{20} кг/м ³	n_D^{20}	К.ч. КОН/г	Выход на фракции, % (мас.)	Содер. хлора, %, (мас.)	Мол. масса
ННК керосиновой фракции	88-175	959,7	1,4810	287,5	—	—	195,2
Хлорангидриды	102-117	1008,3	1,4919		15,3	15,2	229,3

ННК керосиновой фракции		1040,5	1,4925		18,3	14,3	–
	117-130	1085,7	1,4940		36,4	12,7	233,0
	130-145	1099,0	1,4965		28,1	11,5	–
	145-186						
	Остаток >186	–	–		1,90		–

Из данных табл.1 видно, что при перегонка широкой фракции хлорангидридов (ПНК) ее основная масса концентрируется в узкой фракции 130-145⁰С/0,27-0,4 кПа, что и взят для получения сложных эфиров (ПНК) с ароматическими спиртами. Выбор этой фракции был обусловлен еще тем, что в ней концентрируются моноциклические нафтенных кислоты С₁₀-С₁₁₂.

Для этой цели в качестве фенолов и спиртов ароматического ряда использовали фенол, о- и р-крезолов, бензиловый спирт, α-нафтол, 2,4 ксиленол, 2-фенил 2-фенол пропан, а также резорцин, гидрохинон и дифенлпропан, тал же в литературе имеется сведения о том что в отличии от существующих методов взаимодействия хлорангидриды карбоновых кислот ароматическими спиртами и фенолами протекает гладко, с высоким выходом, это объясняется тем что в молекуле фенола

свободные электроны кислородного атома смешены к ядру. В результате этого эффекта образование новой связи счет свободной электронной пары кислородного атома карбонильной группы кислоты затруднены. А в молекуле хлорангидрида карбонильный углерод несет больший положительный заряд, поэтому и реагирует с фенолами [2-11].

Реакция взаимодействия хлорангидридов ННК с фенолами и ароматическими спиртами протекает в двух направлениях в разных температурах и соотношениях реагирующих компонентов.

Реакция взаимодействия хлорангидридов ННК с фенолами, о- и р-крезолами, бензиловым спиртом, α-нафтолом, 2,4 ксиленолом, 2-фенил 2-фенол пропаном протекает с образованием моно-эфиров ароматическими спиртами ароматического ряда по схеме:

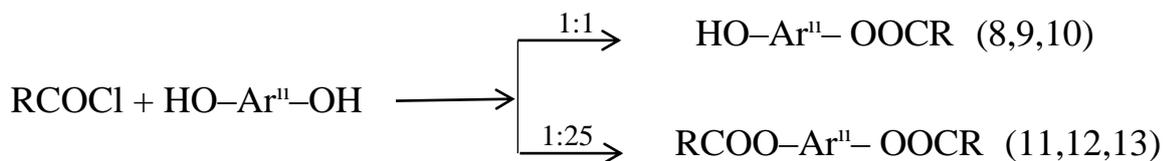


где R – нафтеновые радикалы; Ar¹ – (–C₆H₅); м-(C₆H₄CH₃) (2); p– (C₆H₄CH₃);

3 – CH₂C₆H₅ (4); – C₁₀H₇ (5); –C₆H₃ (CH₂) (6); – C₆H₄ (CH)(CH₃)₂ –C₆H₅ (7).

А при взаимодействии хлорангидридов НК с гидрохиноном, резорцином и дифенилпропаном образуются моно-так и

бис –эфиров в зависимости от соотношения реагирующих компонентов по реакции:



где R – нафтеновые радикалы; Ar^{II} – (–C₆H₄OH) (8); (–C₆H₄OH) (9);

3-гидрооксифенол

4- гидрооксифенол

– C₄H₆ (CH)(CH₃)₂ –C₆H₄OH (10); (–C₆H₄OH–) (11);

(–C₆H₄OH–) (12);

1,3 фенилен

– C₄H₆ (CH)(CH₃)₂ –C₆H₄–) (13)

1,4 фенилен

Варируя температуру, продолжительность реакции, соотношение реагирующих компонентов в широких пределах нашли оптимальные условия для получения моно- и бис - эфиров с высокими выходами. Выявлено, что при мольном соотношении хлорангидридов и фенолов, а также ароматических спиртов 1:1 и продолжительности реакции 0,5 ч образуются моно-эфиры с выходом 75-85% и бис-эфиры около 5-12% (мас.).

При увеличении мольного соотношения реагирующих компонентов

соответственно 1:2,5, продолжительность реакции до 1-1,5 ч. образуется 10-15% моно- и около 70-85% (мас.) бис-эфиров нефтяных нафтеновых кислот.

Разделение моно- и бис эфиров осуществляли перегонкой под вакуумом, физико-химические показатели которых приведены в табл.2 и 3.

Из данных табл.2 видно, что полученные, диэфиры нафтеновых кислот в комнатной температуре представляют собой вязкими веществами.

Строение ароматических эфиров нафтеновых кислот, подтверждено данными ПМР и ИК-спектров.

В ИК-спектрах имеются полосы поглощения кислот в интервале 1735-1760 см⁻¹, которые характерны для С=О в сложноэфирной группе, полосы при 1075-1175, 1060-1110 см⁻¹ относятся к С–О, С–О–С связь соответственно.

Синтезированные ароматические эфиры ПНК представляют собой прозрачные, бесцветные, мало летучие и высококипящие

жидкости, практически не растворимые в воде при обычных условиях, устойчивые к гидролизу и к воздействию кислорода воздуха. А ди-эфиры ННК (гидрохинона и дифенилолпропана) при комнатной температуре являются вязкими веществами, указанные физико-химические свойства, а так же высокая температура вспышки и низкая температура застывания дают основание рекомендовать их использования в качестве пластификаторов к полимерным материалам.

Таблица 2

Условия взаимодействия хлорангидридов ННК с фенолами и ароматическими спиртами и некоторых физико-химические показатели полученных эфиров

Ароматические эфиры ННК	Пределы выкипания, (при 0,27-0,4 кПа) °С	Условия ацилирования		Выход, % (мас.)	Показатели		
		Соотношение хлорангидридов к фенолу	Температура, °С		ρ_4^{20} кг/м ³	n_D^{20}	Мол. массы
Фенол	112-125	1:1	45-50	82	982,9	1,4622	228
О-крезол	120-130 130-140	1:1	45-50	62,3	922,3	1,4670	303
Р-крезол	135-147 147-150	1:1	45-50	88,9	931,5	1,4712	–
Бензиловый спирт	133-136 136-143	1:1	45-50	80,3	1050,2	1,5070	300
α-нафтол	140-152 152-160	1:1	45-50	78,5	1058,3	1,4915	286
Кселенол-2,4	135-138 138-145	1:1	45-50	77,7	961,7	1,4890	331

2-фенол- 2- фенилолпропан	142-156 156-163	1:1	45-50	68,3	986,7	1,4717 1,5012	–
Резорсин	128-135 172-177	1:1 1:2,5	55-60	40,5 75,56	935,3 1073, 1	1,4815 1,5110	–
Гидрохинон	138-145 180-186	1:1 1:2,5	55-60	42,5 77,9	949,7 1067, 2	1,4886 1,5215	–
Дифенилолпроп ан	166-175 205-215	1:1 1:2,5	55-60	33,2 66,7	977,2 1092, 6	1,5012 1,5519	–

Таблица 3

Показатели некоторых ароматических диэфиров НКК и сопоставление
промышленными пластификаторами

№	Наименование показателя	Ароматические диэфиры НКК		Промышленные пластификаторы (ГОСТ 8728-88)		
		Дифенилол- пропановые	Гидрохи- ноновые	Дибутил фталат ДБФ	Дибутилсеб асинат ДБС	Диалкилфталат ДАФ-789
1.	Температура кипения, °С/кПа	205-212	180-186/ 0,27- 0,4	190-195/ 0,133	345- 349/1·10 ⁵	–
2.	Показатель преломления при 20°С	1,5519	1,5215	1,492- 1,494	1,441-1,445	1,483-1,490
3.	Плотность при 20°С, г/см ³	1,0926	1,0672	1,045- 1,049	–	0,957-0,980
4.	Массовая доля летучих веществ при 100°С за 6 ч., %, не более	0,02	0,05	0,30	0,10	0,20
5.	Температура вспышки, °С, не ниже	220	180	168	183	200

Для этого цели были определены основные показатели качества синтезированных гидрохиноновых фениловых, дифенилол-пропановых диэфиров ННК, (по ГОСТу 8728-88) пластификаторов (например, ДБФ, ДБС и ДАФ) результаты которых приведены в табл.3 и были сопоставлены данными промышленными пластификаторами как ДБФ, ДБС и ДАФ, данных табл.3 показывают, что дефицитные

дорогостоящие сложные эфиры дикарбоновых кислот ДБФ, ДБС и ДАФ. Применяемые для пластификации виниловых смол и других полимеров в производстве кабельных пластиков, искусственных кож и др. материалов может быть заменены дифенилолпропановыми и гидрохиноновыми диэфирами ННК.

Литература

1. Мустафаев С.А. взаимодействие хлорангидридов высокомолекулярных нафтенных кислот с фенолами и спиртами ароматического ряда. Азербайджанское нефтяное хозяйства, №1, Баку, 1999, с.96-104.
2. Салимова Б.А. Этерификация нефтяных нафтенных кислот и некоторых алициклические карбоновых кислот с моно- и многоатомными спиртами и фенолами. Автореферат дис.на соискание ученой степени канд.химич.наук, АЗИнефтехим им.Азизбекова, Балу, 1967.
3. Наметкин Н.С., Егоров П.И., Хамаев И.Х. Нафтенных кислот и продукты их химической переработки. М.:Химия, 1982, 119 с.
4. Фарзанах Х.Ф., Мустафаев С.А., Мамедов Н.А., Нефтяные кислоты смеси бакинских нефти морских месторождений и их хлорангидриды. Баку, Химические проблемы. №1, 2015. с. 74-79.
5. Аббасов В.М., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Синтез непредельных эфиров природных нефтяных кислот. М., Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, №7, с. 30-33.
6. Рагимова С.Н., Мустафаев С.А., Велиев М.Г., Гусейнова А. Г. Использование эфиров, полученных на основе нефтяных нафтенных кислот в качестве депрессорных присадок к дизельным топливам. Азерб. нефтяное хоз-во, 2009, №2, с. 42-45
7. Shahmammadova A.Q., Mustafayev S.A., Mamed Veliyev. Synthesis and properties of vinyl esters of Cyclic Carboxylic Acid. Özet kitabı Organic kimya 1-6 Ekim Kongresi, Fatiye Mugla, Turkiye, 2012, s.74.
8. Некоторые высокомолекулярные фталаты в качестве пластификаторов поливинилхлоринных смол. //J.Makromol.Sci, 1986, A.23, №10, з.1207-1213.

9. Ниязов А.Н., Ораздурдыева Г., Вахабова Х.Д. Эфиры нафтеновых кислот. Ашхабад, Ылым, 1982, 124 с.
10. Пат.2145594 (Россия). Способ получения синтетической олифы на основе нафтеновых кислот. Шкрядо Ю.В. Оpubл.в РЖхим, 2000, 008-19 н 82 п.
11. Пишнамазде Б.Ф., Мамишов А.Х., Гусейнов Ф.И., Шабанов Д.А. Смешанные эфиры этиленгликоля в качестве пластификаторов- модификаторов поливинилхлорида. //Переработка пластмасс. 1979, №3, с.44-46.

Tə bii naften turşularının aromatik efirlə rinin alınması və onların

fiziki-kimyə vi xassə lə rinin öyrə nilmə si

H.F. Fə rzaneh, C.A. Mystafayev

Neft naften turşularının yüksək reaksiya qabiliyyə tli xloranhidridlə ri alınmış və onların aromatik spirtlə r və fenolla qarşılıqlı tə siri nə ticə sində fenil efirlə ri alınmış və onların polimer materialları üçün plastifikator kimi yararlı olması göstə rilmişdir.

Açar sözlə r: naften turşuları, xloranhidridlə r, müə kkə b efirlə r, plastifikatorlar, aromatik efirlə r.

Obtaining aromatic of natural naphtenic asids and studying their physico-chemical properties

H.F. Farzaneh, S.A. Mustafayev

This paper exounds technique for periodical isolation of layer water within flooded oil wells. This methods evaluated as a very important on for economic development, on the one hand , and on the other, for avoiding environmental damage, air and sea water pollution in arcos nearby to die fields.

УДК 631.41

**ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ МИНЕРАЛОВ КОРИЧНЕВО ЛЕСНЫХ ПОЧВ
СРЕДНЕГО СКЛОНА ОРДУБАДСКОГО РАЙОНА НАХИЧЕВАНСКОЙ АР**

Г.Д. Мехдиев

Институт Почвоведения и Агрохимии НАН Азербайджана

Ключевые слова: процентная содержание, склон, монтмориллонит, каолинит, иллит (гидролюда), полевые шпаты.

Коричнево лесные почвы в Азербайджане расположены в Большом и Малом Кавказе и в том числе Нахичеванской АР. В Нахичеванском АР коричнево лесные почвы содержатся в долине Ордубадского района и в средних частях гор Биченекском массиве Шахбузском районе.

Леса в Нахичеванском регионе очень мало и составляет около 0,5 тис.га.

Основные лесные угодья представлены дубами, горными грушами, яблоками, боярышником и малым разнотравьем лесных подстилок.

Почвообразующими породами являются средневысотные пенепленов на палеозойском, мезозойском и кайнозойском субстратами и которому относятся горы, протягивающиеся по левому берегу Аракса

до Ордубада с высотой от 2500 до 3000 м. [1; 2; 4; 10]

Объектом исследований являются коричнево лесные почвы Ордубадской долины Нахичеванской АР. (Разрез 161)

По изучению физико-химического состава нами были использованы следующие методы: рН по потенциометрическим, карбонатность калометрическим, гигроскопическая и полевая влажность термическим методом.

Минералогический состав почв изучен на аппарате «MINI FLEKS - 600»

(производства Германии) и дана полная характеристика коричнево лесных почв.

Изучение физико-химического состава исследованных коричнево лесных почв среднегорных регионов показали, что коричнево лесные почвы по содержанию полевой влажности составляют 5.75 – 7.85 %. Содержание влажности в верхнем горизонте почв А/В составляет 0-15 см 7,8 %. рН определение коричнево лесных почв имеет слабокислую среду и нейтральную реакцию 6,3 – 7,0. (Таб. 1.1.)

Таблица 1.1

Некоторые физико-химические показатели коричнево-лесных почв Ордубадском районе Нахичеванской АР

№ Разр.	Глубина см.	Полевой влажность %	рН	CO ₂ %	CaCO ₃ по CO ₂ %	Гигрос. влаж. %
161	А/В 0-15	7.8	6.4	0.019	0.044	6.23
	В 15-43	5.75	6.3	0.010	0.023	4.80
	В/С 43-80	7.38	7.0	0.010	0.023	не опр.

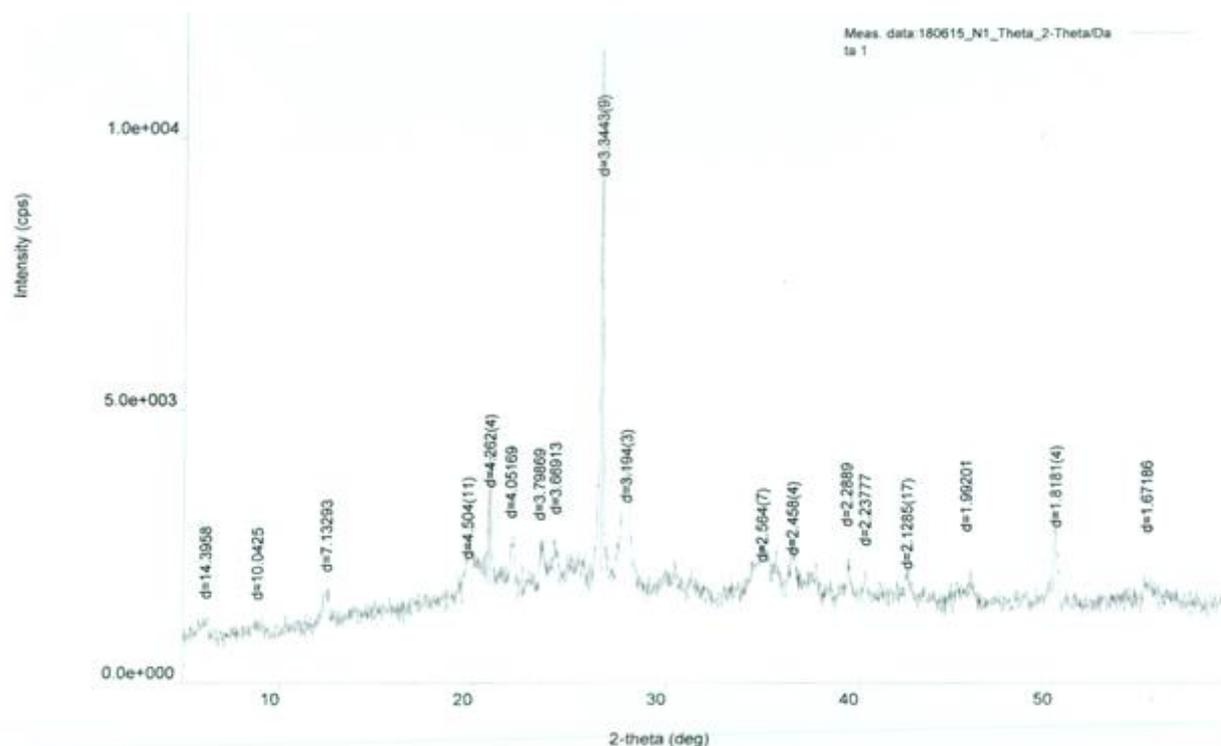
Самая высокая кислотность в этих почвах является в верхнем горизонте А/В и В (0 – 43 см) 6,3 – 7,0, а в материнской породе по показателям нейтральная 7,0. Гигроскопическая влажность высокая и изменяется в следующих пределах 4,80 – 6,23 % [8; 9].

Исследования коричнево лесных почвы по минералогическому составу на аппарате «MINI FLEKS - 600» показывают, что илистая фракция содержит минералы монтмориллонита, которая изменяется в следующих пределах 18,6 – 21,6 % и самое высокое содержание монтмориллонита наблюдается в иллювиальных горизонтах В и В/С 15 – 43 см и содержания минералов составляет 20,3 – 21,3 %. Предполагается что это, скорее всего зависит от почвообразующей породы и наблюдается вымывание илистой части почв. [3; 5; 6; 7; 11; 12;].

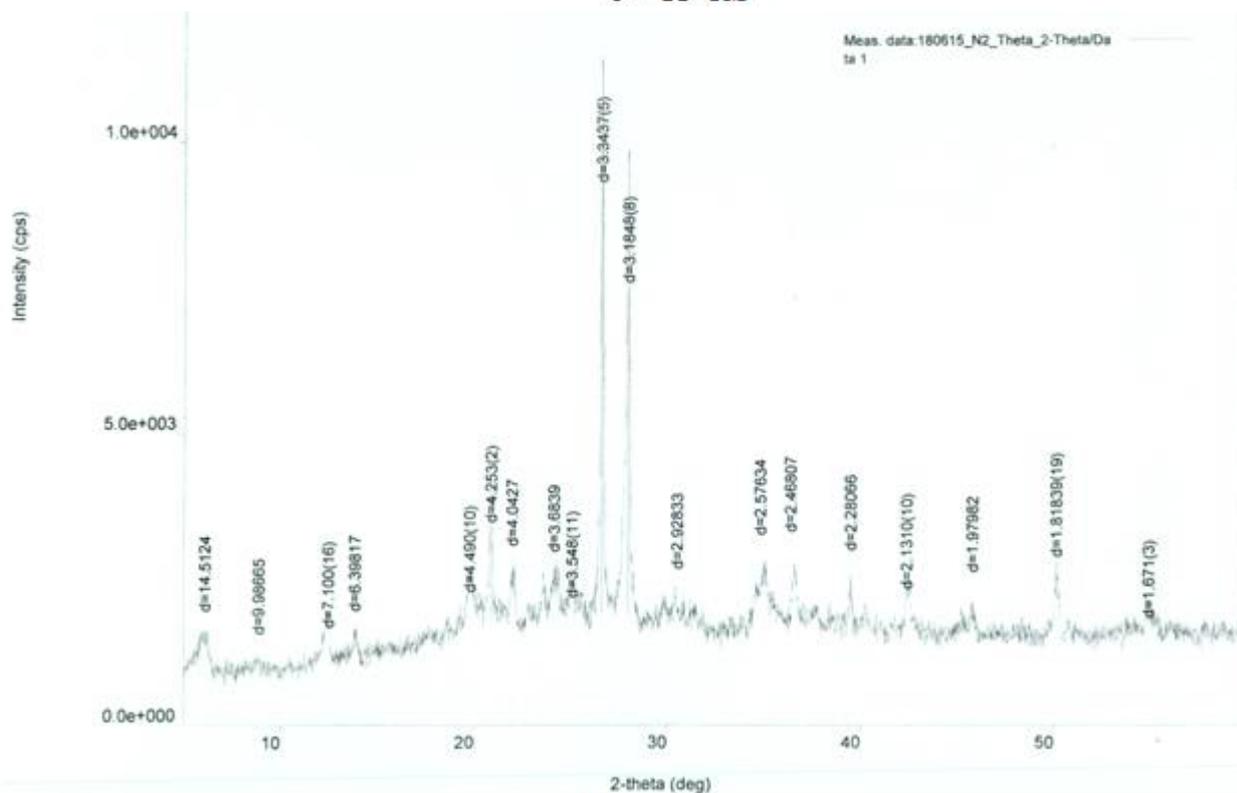
Содержание минерала каолинита в процентах изменяется в пределах 15,5-17,1 %. В основном каолинит содержится в иллювиальных горизонтах В 15 – 43 см и изменяется в пределах 17,1 %. Это вероятно зависят от формирования каолинита в данных почвах. Содержание иллита (гидрослюда) очень низкое и изменяется в пределах 4,4-5,2 %. (Рис. 1.1-1.2)

Самый высокий процент иллита (гидрослюда) приходится на верхние горизонты исследуемых почв А/В 0-15 см и содержатся в пределах 5,2 %.

Содержание первичных минералов в коричнево лесных почвах высокое и изменяется в следующих пределах d-кварц 20,3-25,3. Исследования показывают, что содержание кварца в верхнем иллювиальном горизонте А/В 0-15 см высокое и составляет 25,3 %; а в глубь по профилю его содержания уменьшается.



0 - 15 см



15 - 43 см

Рис. 1.1. Процентное содержание минералов коричнево лесных почв среднего склона Ордубадского района Нахичеванской АР. (Разрез 161)

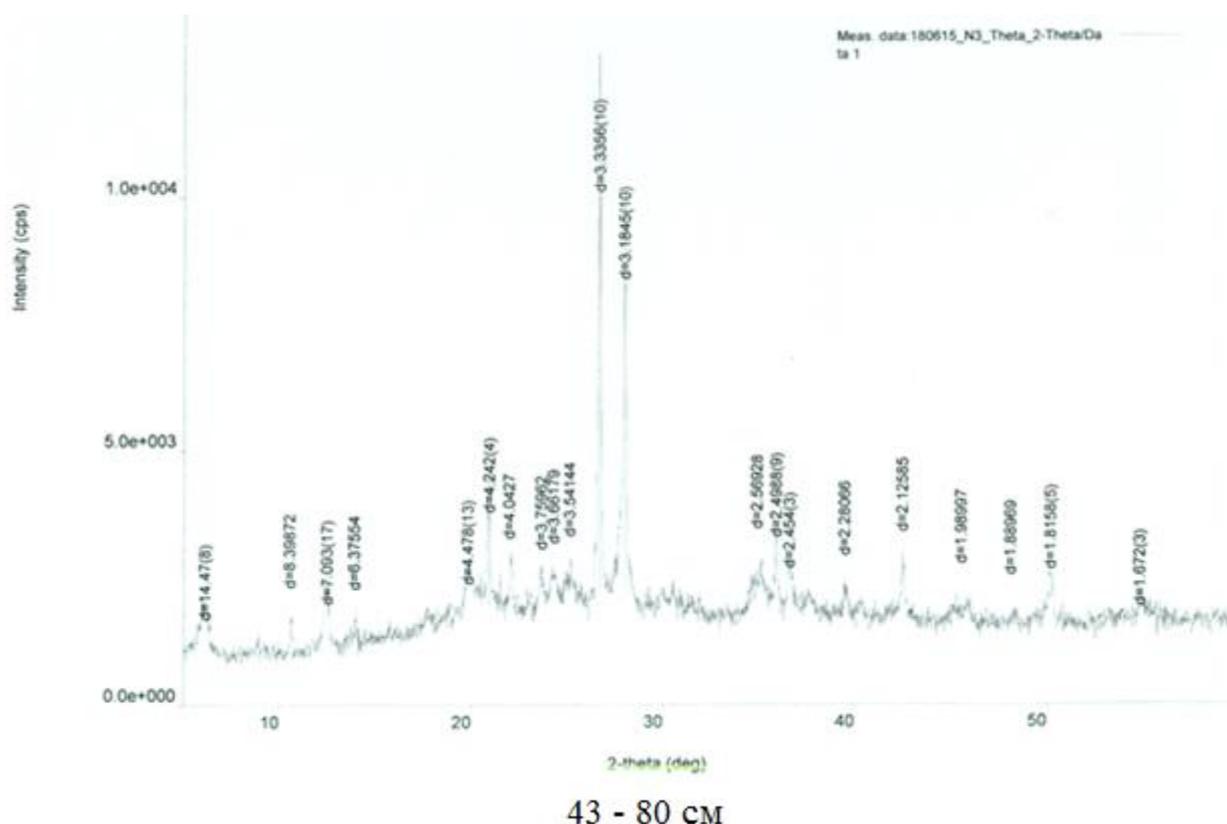


Рис. 1.2. Процентное содержание минералов коричнево лесных почв среднего склона Ордубадского района Нахичеванской АР. (Разрез 161)

Данные полевого шпата изменяется в пределах 8,4 – 18,2 %. Содержание кальцита в коричнево лесных почвах очень низкое и изменяется в пределах 2,0 – 2,1 %. Это скорей всего связано с породами этих почв. Содержание гематита (Fe_2O_3) средняя и изменяется по профилю от 4,0 – 7,1 %,

который по показателям самый высокий вариант и содержится в верхних горизонтах почв. Коричнево лесные почвы не солонцеватые. По изучением вулканическая пыль изменяется в пределах 13,4 – 17,8 % и основная доля которого приходится на верхние горизонты почв 17,8 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с климатическими условиями и низким падением атмосферных осадков, полевая влажность коричнево-лесных почвах очень низкое и составляет 5,75 – 7,80 %, рН определении слабо кислая и нейтральная 6,3 – 7,0, гигроскопическая влажность высокая и составляет 4,8 – 6,23 %

Процентное содержание минералогического состава почв в илистой фракции изменяется в следующих пределах- монтмориллонит 18,6 – 21,6 %, каолинит 15,5-17,1 %, иллит (гидролюда) 4,4-5,2 %.

Процентное содержание первичного минерала очень высокое и составляет d-кварца около 25 %, полевые шпаты 8,4 – 18,2 % и вулканическая пыль 11,8 – 17,7, и в малом количестве гематита (Fe_2O_3) и гипсита (CaCO_3) 4,0 – 7,1 и 2,0 – 2,2 %.

LİTERATURA

1. Абакумов Е.В. – Первичные почвы в природных и антропогенных экосистемах. Автореф. дис. док. биол. н. Тольятти, 2012, с. 48.
2. Абасов М.А. -Геоморфология Нахичеванской АССР. Из.-во «Элм», Баку, 1970, 147 с.
3. Алиев Г.А. Коричневые лесные почвы. Из.во АН Азерб.ССР, Баку, 1965, 111 с.
4. Алиев Г.А., Зейналов А.К. Почвы Нахичеванской АССР. Азер. Гос. Из.-во «Элм», Баку, 1988, 237 с.
5. Гасанов Б.И. – Буроземообразование в лесных почвах Азербайджана. Баку, Из.во «Элм», 1983, с. 137.
6. Градусов Б.П. – Структурно минералогические аспекты процессы почвообразования и литогенеза в гумусных областях бореального и субтропическо-тропического поясов. Почвоведение 2005, № 10, 1165-1174 с.
7. Чижикова Н.П. –Вертисоли Кубы: минералогические состав и реакция на агрогенные воздействия (распашка, орошаемые внесение удобрений) российский академия наук. Почвоведение 2005, № 10, 1183-1193 с.
8. Золотарева Б.Н., Демкин В.А. – Гумус палео почв археопических памятников сухих степей Волга – Донского междуречья. Почвоведение 2013, № 3, с. 291-302.
9. Сарокина О.А., Зарубина Н.В., - Содержание химических элементов в аллювиальных почвах в данных отложениях реки Уркан (Бассейн реки Амур). Почвоведение 2013, № 6, с. 681-691.
10. Соколова Т.А., Толнешта Н.И., Сиземская М.Л., Сапанов М.К., Колесников А.В. – Начальные стадии почвообразования на днище искусственного понижения тридцатилетнего возраста в условиях полупустыни. Почвоведение 2013, № 8, с. 899-910.
11. Gerasimova M., Lebedeva – Verba M., Topsoils – Mollic, Takyric and Yermic Horizons. Interpretation of mikromorfological features of soils and regolith's. Ed. G.Stoops. V. Marselino, F.Mess. Amsterdam, Elsevier Features, 2010, ch. 16. P. 351-368.
12. Stolt M.H., Lindba D.L. -Soil organic matter. Interpretation of mikromorfological features of soils and regoliths. Eds. G.Stoops, V. Marselino, F.Mssses, Amsterdam, Elsevier Features, 2010, ch. 17. P. 369-396.

**NAXÇIVAN MR ORDUBAD RAYONU ORTA DÜZƏN MASSİVİ QƏHVƏYİ MEŞƏ
TORPAQLARININ MİNERALOJİ TƏRKİBİNİN FAİZLƏRLƏ NİSBƏTİ**

H.C.Mehdiyev

Qəhvəyi dağ meşə torpaqları Azərbaycanda geniş yayılmaqla əsasən Böyük və Kiçik Qafqazda və az miqdarda Naxçıvan MR-da yayılmaqla Ordubad və Şahbuz rayonlarında qeyd edilmişlər.

Qəhvəyi dağ meşə torpaqlarının mineraloji tərkibləri Naxçıvan MR-da ilk dəfə öyrənilmişdir.

Torpaqların mineraloji tərkiblərinin öyrənilməsində montmorilonit mineralı aşağıdakı faizlərlə dəyişilir 18,6 – 21,6 %; illit (hidroslyuda) 4.4 - 5.2 %; kaolinit 15,5-17,1 % çəkir.

İlkin minerallardan bir yarım oksidlər və amorf birləşmələr geniş yayılmaqla d-kvars (Si_2O_3) 20.3-25.3; çöl şpatı 8.4 – 18.3 %; kalsit (CaCO_3) 2.0 – 2.2 %; hematit (Fe_2O_3) 4,0 – 7,1 %, vulkan külü isə 11.8 – 17.7 % çatır

Açar sözlər: faizlər nisbəti, massiv, montmorilonit, illit (hidroslyuda), çöl şpatı.

PERCENTAGE CONTENT OF MINERALS IN THE BROWN FOREST SOILS OF THE MIDDLE SLOPE FROM ORDUBAD DISTRICT OF NAKHCHIVAN AR

H.J. Mehdiyev

The brown forest soils in Azerbaijan spread very widely in the Great and Little Caucasus. But the brown forest soils expand insignificantly in Ordubad and Bichenek massive of the Nakhchivan AR.

Investigation of mineralogical composition in brown forest soils from Ordubad region of Nakhchivan AR. Was performed by us firstly. The composition of main minerals was established in these soils – such maintenance of montmorilonite forms 18,6 – 21,6 %; illite (hydroslude) 4.4 - 5.2 %; caolinite 15,5-17,1 %.

A quantity of the initial minerals in the percentage relation for sesquioxides and amorphous contents of minerals d-kvartz (Si_2O_3) formed 20.3-25.3; field spats 8.4 – 18.3 %; calcite (CaCO_3) 2.0 – 2.2 %; hematite (Fe_2O_3) 4,0 – 7,1 %, but volcanic dust 11.8 – 17.7 %.

Key words: percentage content of slope, montmorilonite, caolinite, illite (hydroslude), field spats.

УДК 665. 632

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ОЧИСТКОЙ

ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА ОТ СЕРЕВОДОРОДА

Ч.Ш.Ибрагимов, А.И.Бабаев

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Ключевые слова: пиролизный газ, щелочная очистка, адсорбция, производство этилена, сероводород.

Сернистые соединения и влага, даже в малом количестве, в составе пирогаза приводят к отравлению катализаторов процессов переработки нефтяного сырья, коррозии технологической аппаратуры и

загрязнению окружающей среды сернистыми отходами производства. Учитывая вышеотмеченное, в работе поставлена цель доказать использование более эффективный метод очистки пиролизного газа от

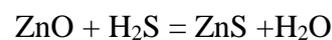
сероводорода.

В производстве широкое распространение получили щелочные методы очистки промышленных газов от сернистых соединений [1]. Однако в случае содержания небольших концентраций сернистых соединений в пирогазе, что часто имеет место в реальных производственных условиях, более перспективен адсорбционный способ очистки, так как он имеет ряд преимуществ. Выбор того или иного метода определяется экономическими критериями. Согласно этим данным адсорбционный метод является экономически выгодным тогда, когда концентрация сернистых соединений в газе не превышает $1,0 \div 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Очистка газов условно разделяется на грубую (с остаточной концентрацией $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$), среднюю ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$) и тонкую ($1 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$). Жидкостные, абсорбционные способы очистки обычно применяют при среднем и высоком содержании сероводорода в газе. Область применения сухих способов с применением твердых поглотителей это тонкая очистка. В промышленной практике, иногда, по условиям использования газа требуется высокая степень очистки, которую можно получить лишь применяя сухие способы.

Содержание сернистых соединений в газах пиролиза невелико и носит так называемый «следовой» характер

(см.табл.). Это является областью применения сухой - «тонкой» очистки с использованием твердых поглотителей наибольшей эффективностью отличается очистка активированными углями, а также другими твердыми поглотителями, составной частью которых являются окислы железа, меди и цинка. Так, например, очистка поглотителями на основе окиси цинка основана на реакции:



Процесс поглощения и характеристика поглотителя более подробно освещены в /2,3/.

Очистка пирогаза от сероводорода активированным углем осуществляется следующим образом. Технологический или природный газ пропускают через слой угля, добавляя кислород, и в присутствии аммиака в качестве катализатора. Процесс заключается в каталитическом окислении H_2S до элементарной серы кислородом на поверхности угля:



Как видно реакция идет с большим выделением тепла: поглощение 1 м^3 газа повышает температуру адсорбции на 5°C . Поэтому очистка активированным углем применима при содержании сероводорода в газе не более 5 г/м^3 . Но отрицательное влияние оказывает не повышение температуры, а связанное с ним понижение

относительной влажности газа. Снимая тепло из реакционной зоны можно значительно увеличить адсорбционную емкость угля для глубокой осушки и очистки газов от сернистых соединений применяются синтетические и природные цеолиты [2]. Использование синтетических цеолитов для указанных целей в ряде случаев является более эффективным по сравнению с различными адсорбционными методами, включающими промывку газа растворами алканоламинов, пропиленкарбоната, щелочей и т.д. Цеолиты обладают высокой адсорбционной способностью по сернистым соединениям, а также характеризуются избирательной адсорбцией сернистых соединений в присутствии углекислого газа.

В работе изучена адсорбционная способность силикагелей и синтетических цеолитов для очистки и осушки газов в широком интервале температур и давлений. Применение молекулярных сит NaX и CaA позволяет одновременно очищать газ от сернистых соединений и осушать его. Адсорбционная емкость цеолита CaA при очистке природного газа составляет 7% от общего веса адсорбента по сероводороду и 10 вес.% по водяному пару при молекулярном соотношении в газовой фазе $H_2S : CO_2 = 1:1$ адсорбированная фаза имеет состав 90% (мол.) H_2S и 10% (мол.) CO_2 , что соответствует коэффициенту разделяющей способности.

Установка осушки и очистки пирогаза от сернистых соединений щелочным методом промышленной установки по производству этилена ЭП-300 (рис.1) состоит из трех последовательных технологических узлов – компрессорного, абсорбционного (щелочная очистка от серы) и адсорбционного (осушка от влаги). Пирогаз поступает на первую ступень компрессора K_1 , где повышается давление до 2,3ата, способствующее дальнейшему продвижению его через конденсатор X_1 , в котором выделяется часть компонентов и накапливается в объеме V_1 . Этот процесс повторяется во всех ступенях. В конце компрессорного узла (после IV ступени) давление достигает 19ата, а состав пирогаза состоит из углеводородов, приведенных в табл. 1. Следующий этап технологического цикла включает процесс щелочной очистки в абсорбере A_1 , где противотоком снизу подается поток пирогаза при 19ата, в количестве 121000кг/ч, а сверху щелочь – в количестве 2740кг/ч (12% NaOH).

Последним этапом в цепи технологических операций в блоке очистки от сернистых соединений является осушка пирогаза адсорбционным методом. Для этого прежде всего пирогаз проводится через пятую ступень компрессора, где давление поднимается до 41ата, а далее - черед адсорберы C_1-C_3 . Необходимость осушки – вынужденная мера, так как при щелочной очистке пирогаза в результате

реакции:



выделяется вода, в количестве, значительно увлажняющем пирогаз. Так же как и сернистые соединения, влага является крайне нежелательным компонентом для дальнейших процессов производства этилена. Отсюда продиктована необходимость в осушке пирогаза и с этой целью в аналогичных производствах используются адсорбенты КА-3М, окись алюминия, силикагель и т.д., которые заполняются в адсорберы С₁–С₃. Адсорберы соединены последовательно и работают по принципу периодической адсорбции (короткоцикловая адсорбция). Для количественной оценки уровня осушки важное значение приобретает определение влагосодержания пирогаза, которое изменяется по точке росы от минус 18-20°С до минус 60-70°С. Согласно существующему технологическому регламенту производства влагосодержание осушенного пирогаза должно быть не выше минус 40°С (по точке росы).

Из вышеизложенного становится

очевидным, что в случае замены в производстве щелочных методов очистки пирогаза от сернистых соединений на адсорбционный становится возможным исключить из технологии узел абсорбции (рис.1) и линия подачи потока пирогаза переключается непосредственно к адсорберам С₁-С₃. Это обстоятельство создает возможность использования узла осушки, без какого-либо конструктивного изменения в новом качестве для адсорбционной очистки газа пиролиза от сернистых соединений. Для достижения этой цели достаточно заполнить адсорберы С₁-С₃ цеолитом СаА.

На основе экспериментальных данных, некоторые примеры из которых приведены на рис.2, 3, можно отметить высокую эффективность применения синтетического цеолита СаА и модифицированного природного морденита, выбор которых обусловлен их избирательной способностью, размерами «входных окон», полярностью адсорбируемого компонента для очистки пиролизного газа от сернистых соединений.

Таблица 1

Состав пиролизного газа, поступающего на очистку
от сернистых соединений

№ п/п	Компоненты	Поступление в узел щелочной очистки, кг/ч	% (моль)
1	H ₂ S	132	0.08
2	CO ₂	149	0.07
3	CO	340	0.25
4	H ₂	1649	16.67

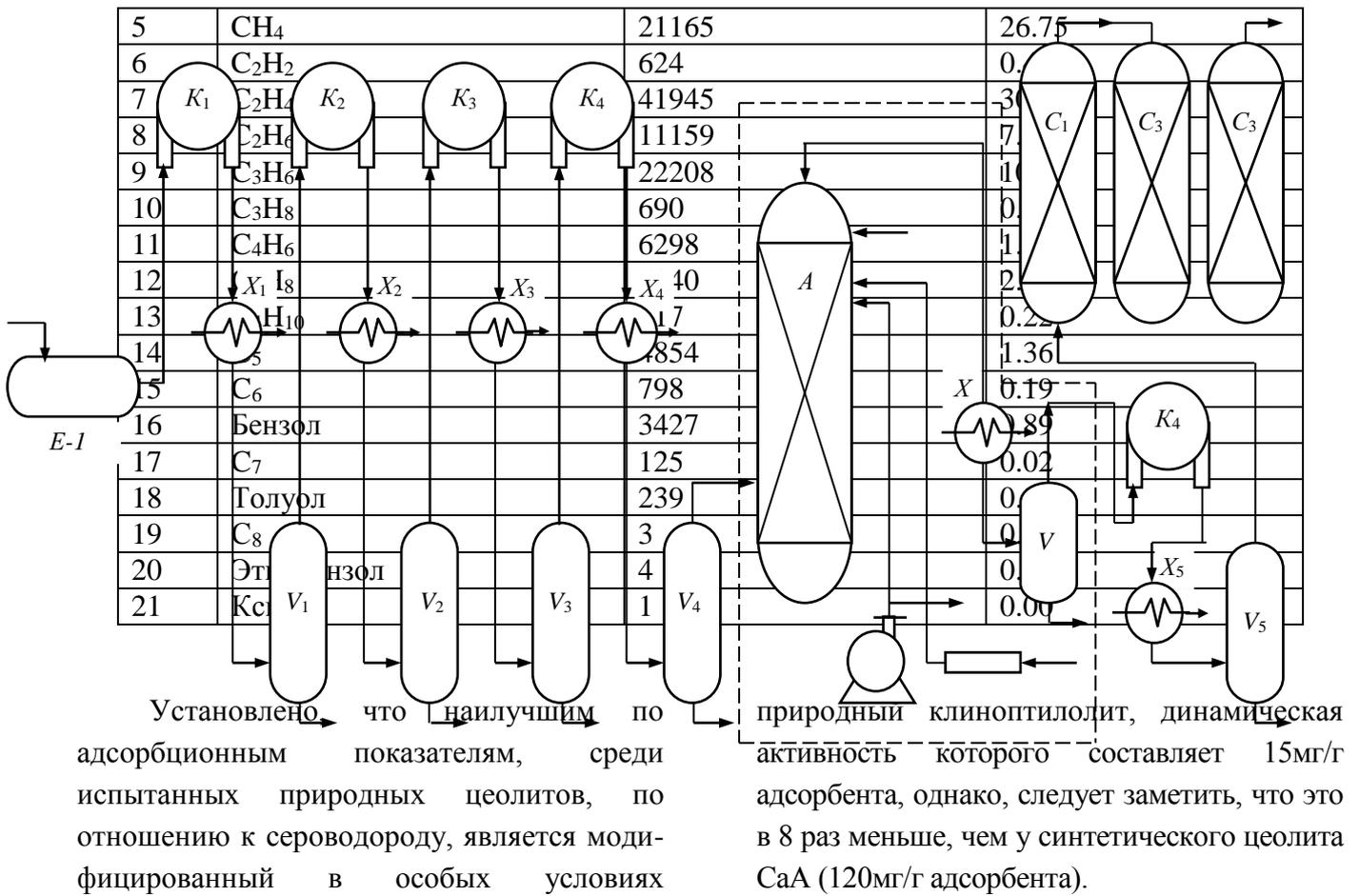


Рис.1. Технологическая схема блока очистки пирогаза от сернистых соединений и тяжелых

компонентов промышленной установки ЭП-300:

K_i - компрессоры; X - холодильники; V_i - сепараторы; A - абсорбер;

C_i – адсорберы.

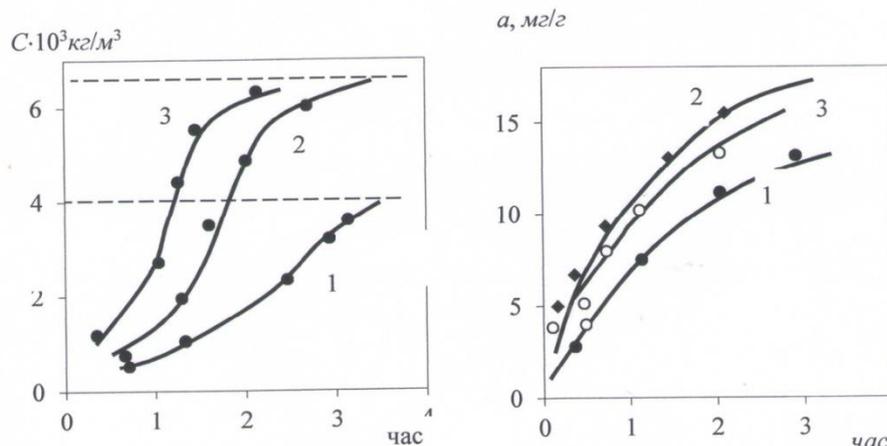


Рис.2 и Рис.3. Экспериментальные выходные и кинетические кривые адсорбции серо-водорода из пирогаза модифицированным природным клиноптилолитом: 1 - исходный цеолит ($C_0 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$); 2 - регенирированный ($C_0 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$); 3 - дважды регенирированный ($C_0 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$).

Выводы

Исследован и анализирован материал, выявлена эффективность замены используемого в производстве ЭП-300 щелочного метода очистки пирогаза от сероводорода адсорбционным, который исключает узлы абсорбции и сушки существующей установки, тем самым экономится огромный химический и конструктивный материалы.

Доказана эффективность замены используемого в производстве этилена дорогостоящего осушителя марки КА-ЗМ на природный цеолит клиноптилолит Азербайджанской Республики.

Определены значительные экономические и экологические эффективности исследований, некоторые результаты которых представлены в данной статье.

Список литературы

1. Бутсвел К.Ф., Кабик Д.Дж., Зигмунд П.У. Очистка синтез-газа алканаминами. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1982, №3, с.90-96
2. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты их свойства, производство и применение. Баку, изд-во «ЭЛМ» НАН Азербайджана, 2002, 347 с.
3. Романков П.Г. Развитие теории и практики сушильных и адсорбционных процессов. ТОХТ, 1987, т. XXI, №1, с. 35-43
4. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И. Научные основы и практические задачи химической кибернетики. Баку, типография АГНА, 2015 г. 387 с.

Piroliz qazından hidrogensulfidin təmizlənməsi ilə ekoloji məsələnin həlli

Ç.Ş.İbrahimov, Ə.İ.Babayev

Etilen və propilen istehsalında piroliz qazından hidrogen sulfidin təmizlənməsi blokunda gedən proseslərin tədqiqatları aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu proseslərin iqtisadi və ekoloji effektivliyini yüksəltmək üçün hazırda sənyədə istifadə edilən qələvi üsulunun adsorbiya üsulu ilə əvəz edilməsi yüksək səmərə əldə etməyə imkan verir.

Açar sözlər: piroliz qatı, qələvi ilə təmizlənmə, adsorbsiya, etilen istehsalı, hidrogen sulfid

Decision of ecological problems by purification of pyrolysis gases from hydrogen sulphide

Ch.Sh. Ibrahimov, A.I. Babayev

The research of the processes, proceeding in the block purification of pyrolysis gases from hydrogen sulphide, used in production of ethylene and propylene have been conducted. In results of conducted investigations it have been determined that for increase of economic and ecological efficiency of these processes it is necessary to use the adsorption method instead of used at present time the alkalike method, that gives a possibility to achieve the high rationalization degree.

Key words: pyrolysis gas, purification with alkali, adsorption, ethylene production, hydrogen sulphide.

УДК 678.55;65

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Мовлаев И.Г., Шыхалиев К.С.

Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности

Ключевые слова: битум, модификации, переработки, полимерный отход, резина, полиэтилены, полимер битумная композиция, физико механические свойства, пенетрация, температура

Различные свойства битумов в широком диапазоне дают возможность их использовать в различных областях Промышленности. Однако, некоторые характеристики (адгезия, низкая температура размягчения, эластичность,) битумов ухудшают его эксплуатационные свойства. Эта работа посвящён решению этих проблем. С этой целью нами модифицирован нефтяной дорожный битум с отходами производства полиэтилена. В результате чего получен полимерно - битумной вяжущие состав который обеспечивает эксплуатационные характеристики и требование к асфальто-бетонным покрытия. Показано, что в результате исследования получен полимерно-битумная вяжущие (ПБВ), который по своим физико-механическим показателям превосходят немодифицированный дорожный нефтяной битум.

Характеристика и цели настоящего работы. :

Нефтяные дорожные битумы меняют

свою физико механические и физико-химических свойств и основные технические показатели в большой диапазоне (температуры; стойкость к холоду; пластичность; эластичностей; адгезия-когезия; стойкость к агрессивную среду; высокая диэлектрической прочность и т.д.), по сравнению низкая цена дают возможность использовать его в различных областях. Битумы можно использовать в различных областях: в сельской местности и в строительстве и многих других областях Промышленности [1-8] основной нефтяной дорожный (НДБ) битум используются для изготовления асфальтобетонов. НДБ как связующее звено должен обладать с высокими физико-химическими свойствами. Поэтому для решения проблемы занимаются многие учёные мира [9-12]. В этом работе с целью получения битума с высокими физико механическими показателями нам проведена его модификация с отходами производства полиэтилена и функциональными группами.

В результате модификация получена полимерно-битумная композиции с высокими технические характеристиками. Для модификации использовали полиэтиленовые отходы и биопролмер(деревянный камень).для модификации выбралось следующий рецепт (Табл.1)

Разработанные асфальтобетонные смеси для литьевой технологии укладки соответствуют самым жестким нормативным требованиям, хотя и изготавливаются на основе обычных, зачастую некондиционные, дорожные битумы типа БНД 60/90 и 90/130. Благодаря высокой адгезии и специфичным химическим свойствам вяжущих из резинобитумных композиций (РБК) отмечается эффект улучшения свойств уложенных покрытий со временем. В

отличие от обычных литых асфальтобетонов значительно снижены сдвиговые деформации (колеобразование) в покрытиях при их эксплуатации. Наблюдается хорошее сцепление со старым покрытием, причём без какой-либо дополнительной обработки и подгрунтовки. Эти отличия позволяют упростить технологию ремонта дорог и избавиться от выравнивания и фрезерования дефектов старых покрытий в процессе эксплуатации. Благодаря этому отсутствует дальнейшее растрескивание прилегающих участков старых покрытий в процессе эксплуатации.(Таб.1,2,3 и4).

Путём изменения гранулометрического состава минеральной части асфальтобетонной смеси получена пористая структура, которая в хорошо подобранном составе смеси находится в пределах 4-5 % от массы смеси.

Табл.1

Физико-механические показатели полученных битумов марки Баку 85/25, как промышленный битум

Показатели	Еденицы измерения	Баку 85/25
Пенетрация при 25 °С	мм/10	20-30
Точка размягчения (кольцо и шар)	°С	80-90
Растяжимость при 25 °С	см	2,5
Температура вспышки	°С	246
Предел прочности (по Фраасу)	°С	- 10

Таблица 2

Свойства битумно-полимерных композиций

Показатель	Значения показателей по примерам								
	1	2	3	4	5 прототип	6	7	8	9
Условная прочность при разрыве, МПа	4,5	10,0	6,0	6,5	Рвется без нагрузки	7,0	8,0	5,0	9,5
Относ-ное удлинение при разрыве, %	650	850	1100	780	-	900	900	700	830
Твёрдость по Шору А, усл. Ед	63	50	35	58	20	45	43	40	45
ПТР при T=190 °С, P=49 Н, г/10 мин	18	20	40	35	100	30	35	30	25

Таблица 3

Физико-механические свойства композиции на основе резиновой пыли

№	Показатели	Образцы				
		1	2	3	4	5
1	Проникновение иглы при 25 °С	38	72	100	71	96
2	Температура размягчения, °С	49	68	82	56	75
3	Температура хрупкости, °С	-10	-10	-26	-8	-20
4	Растяжимость при 25, °С	40	60	70	55	60
5	Плотность, г/см ³	2,34	2,36	2,38	2,2	2,4
6	Температурные изменения при T=65 °С в течении 5-ти часов	7	6	6	6	6
7	Предел прочности При 20 °С	2,4	3,0	3,5	3,1	3,4
	При 50 °С	0,9	1,0	1,2	1,1	1,3

Показатели физико-механических свойств асфальтобетонных смесей

Наименования показателей	Образцы			
	1	2	3	4
Предел прочности при сжатии, МПа, При температуре 20 °С 50 °С	2,2	-	-	-
	0,9	-	-	-
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, % по объёму	0,86	0,90	0,94	0,90
Коэффициент водостойкости	0,90	-	0,95	0,89
Набухание, % по объёму	0,6	0,9	0,5	1,0
Остаточная пористость, % по объёму	2,1	2,4	2,0	2,3

Различные свойства битумов в широком диапазоне дают возможность их использования в различных областях промышленности. Однако, некоторые характеристики /адгезия, низкая температура размягчения, эластичность и т.д./ битумов ухудшают его эксплуатационные свойства.

Эта работа посвящена решению этих недостатков. С этой целью нами модифицирован нефтяной дорожный битум с полимерными отходами.

В результате получен полимерно-битумный вяжущий состав (ПБВ), который обеспечивает эксплуатационные требования к асфальто-бетонным покрытиям. Показано, что в результате исследований получен ПБВ, который по своим физико-механическим показателям превосходит немодифицированный дорожный нефтяной битум.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гезенцев Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцев. – М.: Транс-порт, 1985. – 350 с.
2. Платонов А.П. Полимерные материалы в дорожном и аэродромном

строительстве / А.П. Платонов. – М.: Транспорт, 1994. – 157 с.

3. Полимерно-битумные вяжущие на основе СБС для дорожного строительства / Л.М. Гохман и др. – М., 2002. – 112 с. (Автомобильные дороги: Обзорная информация / Информавтодор. – Вып. 4).

4. Рекомендации по использованию полимерно-битумных вяжущих материалов на основе блоксополимеров типа СБС при строительстве и реконструкции автомобильных дорог. – М.: Росавтодор, 2007. 120 с.

5. Рекомендации по применению битумно-резиновых композиционных вяжущих материалов для строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог (для опытного применения). – М.: Росавтодор, 2003. – 14 с.

6. Технологическое обеспечение качества строительства асфальтобетонных покрытий: методические рекомендации / сост.: В.Н. Шестаков, В.Б. Пермяков, В.М. Ворожейкин, Г.Б. Старков. – Омск: ОАО «Омский дом печати», 2004. – 256 с.

7. Бабак О.Г. Применение модифицированных вяжущих в дорожном

строительстве / О.Г. Бабак, Г.Б. Старков // Дорожная техника и технологии. – 2001. – № 5. – С. 72 – 75.

8. Гохман Л.М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / Л.М. Гохман // Дорожная техника и технологии. – 2001. – № 5. – С. 65 – 70.

9. Золотарев В.А. Битумы, модифицированные полимером типа СБС: особенности состава, структуры, свойств / В.А. Золотарев. – Харьков: Изд-во «ХНАДУ», 2003. – 17 с.

10. Каганович Е.В. Полимерные модификаторы битума и асфальтобетона / Е.В. Каганович, И.И. Карцева, Г.Г. Измаилова // Вестник КаздорНИИ. – 2004. – № 1 (2). – С. 44 – 47.

11. Кемалов А.Ф. Битумно-полимерные вяжущие для дорожного строительства / А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2001. – № 4. – С. 27 – 28.

12. Кинг Г.Н. Свойства полимерно-битумных вяжущих и разрабатываемые США методы испытания / Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский // Материалы и конструкции. – 2004. – Октябрь. – С. 16 – 27.

13. Кинг Г.Н. Материалы и технологии компании Koch Materials для строительства и ремонта дорожных покрытий / Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский. – М., 2004. 58 – С. 28 – 62 (Новости в дорожном деле: Науч.-техн. информационный сб. / Информавтодор. – Вып. 6).
14. Леоненко В.В. Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами / В.В. Леоненко, Г.А. Сафонов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 43 – 45.
15. Применение атактического полипропилена для улучшения свойств битумов и асфальтобетонов / Л.М. Гохман и др. // Автомобильные дороги. – 1990. – № 8. – С. 11 – 13.
16. Худякова Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.Н. Калинин // Дорожная техника. – 2003. – № 7. – С. 174 – 181.
17. Яромко В.Н. Влияние полимерных добавок на свойства асфальтобетона / В.Н. Яромко // Наука и техника в дорожной отрасли. 2003. – № 2. – С. 27 – 60
19. Internet: [www. phoenixindustries.com](http://www.phoenixindustries.com).
20. Şıxə liyev K.S., Əlibəyli A.İ. və b. Polimerlərlə modifikasiya olunmuş bitumların quruluşunun xüsusiyyətləri və xassələri. Bakı. Ekoenergetika N1, 2016. səh. 95-98.

İSTİSMARDAN ÇIXMIŞ POLİMER TULLANTILAI ƏSASINDA KOMPOZİSİYALAR

Mövlayev İ.h., Şıxə liyev K.S.

Istismarda olmuş polimer tullantıları ilə neft yol bitumları modifikasiya olunaraq yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik polimerbitum qarışığı alınmışdır. Alınmış polimerbitum qarışığı əlaqələndirici kimi asfalt-beton qarışığının hazırlanmasında istifadə olunmuşdur

COMPOSITIONS ON THE BASE OF PLASTIC WASTE

Movlayev I.H., Shixaliyev K.S

Various properties in a wide range of bitumens to give an opportunity to use them in different areas of the industry. Equal, some features/adhesion, low softening point, elasticity and t d/bitumen worsen its performance characteristics. This work is dedicated to address these nedastatkov. to this end, we modified the oil road bitumen with polyester wastes. The result obtained with polymer-bitumen composition vâžušij \ QIPS, which provides performance requirements for asfalto-concrete pokrytâim. Shows that as a result of issledovannij received the QIPS, which on the Physicomechanical parameters surpasses the original unmodified road oil bitumen.

УДК 665.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПРИ СФЕРИЧЕСКИ-РАДИАЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ НЕНЬЮТОНОВСКОЙ НЕФТИ В ОДНОРАДНОЙ ЗАЛЕЖИ.

С.Д.Мустафаев, Э.Г.Сафаров

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
НИПИ нефтегаз SOCAR

Ключевые слова: неньютоновская нефть, сферически-радиальная фильтрация, дифференциальное уравнение, граничные и начальные условия, закон распределения давления, этап восстановления давления, время восстановления давления, зона возмущения, контур питания, скважина.

В статье решена гидродинамическая нестационарная задача о сферически-радиальной фильтрации несжимаемой неньютоновской нефти из полусферической несжимаемой однородной залежи к вертикальной скважине, работающей в центре залежи.

Процесс восстановления давления в залежи начинается после мгновенной остановки работы скважины и происходит в двух стадиях, в первой стадии, зона возмущения начинается со скважины и завершается когда она доходит до контура питания, а вторая стадия начинается с момента завершения первой стадии и завершается с моменте полного восстановления давления в залежи.

Задача решена приближенным методом и для обеих стадий были приняты соответствующие законы распределения давления и дифференциальное уравнение движения было решено на основе определенных начальных и граничных условий и интегральных соотношений и были выведены формулы для подсчета времени восстановления давления в залежи.

В результате решения поставленной задачи установлено что, продолжительность первой стадии восстановления давления прямо-пропорциональна квадрату радиуса зоны возмущения и обратно-пропорциональна коэффициенту пьезопроводности залежи.

С другой стороны, продолжительность второй стадии восстановления давления прямь-и нелинейно зависит от радиуса зоны возмущения и обратно пропорциональна коэффициенту пьезопроводности залежи неньютоновской нефти.

Рассматривается случай, когда нестационарная фильтрация несжимаемой неньютоновской нефти происходит в однородный полусферической залежи к вертикальной скважине, расположенной в центре залежи. Задача решена приближенным методом, применяемым академиком Г.И.Баренблаттом [1,2,3].

Фильтрация нефти подчиняется по степенному (нелинейному) закону и на контуре питания поддерживается постоянное давление P_k .

В моменте времени $t=0$, отбор неньютоновской нефти из пласта мгновенно прекращается. Для этого случая, дифференциальное уравнение движения нефти в пористой среде имеет следующий вид.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \alpha_2 \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n; \quad (1)$$

Уравнение (1) решается при следующих начальном и граничных условиях

$$P(X, 0) = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \left(R^{\frac{n-2}{n}} - X^{\frac{n-2}{n}} \right); \quad (2)$$

$$P(R, t) = P_k; \quad (3)$$

$$X^2 \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_{x=l(t)} = \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{2n-2}{n}}(t); \quad (4)$$

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} X^2 \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_{x=l(t)} = \frac{2n-2}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{1}{l^{\frac{n+2}{n}}(t)}; \quad (5)$$

На первой стадии закон распределения давления в возмущенной зоне залежи принимается, в виде

$$P(x, t) = P_0(t) + P_2(t) \frac{x^2}{l^2(t)} + P_3(t) \frac{x^3}{l^3(t)}$$

$$0 \leq x \leq l(t); \quad (6)$$

При $x = l(t)$, имеем $P[l(t), 0] = P[l(t), t]$, тогда условие (3) принимает следующий вид:

$$P[l(t), t] = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \left[R^{\frac{n-2}{n}} - l^{\frac{n-2}{n}}(t) \right]; \quad (7)$$

Из равенства $P[l(t), t] = P_0(t) + P_2(t) + P_3(t)$ и (7), получаем:

$$P_0(t) + P_2(t) + P_3(t) = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \left[R^{\frac{n-2}{n}} - l^{\frac{n-2}{n}}(t) \right]; \quad (8)$$

Из (6), определяем:

$$x^2 \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=l(t)} = 2P_2(t)l(t) + 3P_3(t)l(t); \quad (9)$$

Из-за непрерывности первых производных давления из (5) и (9), получаем:

$$2P_2(t) + 3P_3(t) = \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t); \quad (10)$$

Из (6), определяем:

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=l(t)} = 6P_2(t) \frac{1}{l^2(t)} + 12P_3(t) \frac{1}{l^2(t)} \quad (11)$$

Из-за непрерывности вторых производных давления из (5) и (11), имеем:

$$3P_2(t) + 6P_3(t) = \frac{n-1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{1}{l^{\frac{2-n}{n}}(t)} \quad (12)$$

Решая систему уравнений (8), (10) и (12), определяем:

$$P_3(t) = -\frac{n+2}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \quad (13)$$

$$P_2(t) = \frac{n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \quad (14)$$

$$P_0(t) = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} + \frac{n^2+3n+2}{3n(n-2)} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \quad (15)$$

Подставляя значения найденных (15) коэффициентов из (13), (14) и (15) в (6) получаем:

$$P(x, t) = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} R^{\frac{n-2}{n}} + \frac{n^2+3n+2}{3n(n-2)} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) + \frac{n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \frac{x^2}{l^2(t)} - \frac{n+2}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \frac{x^3}{l^3(t)} \quad (16)$$

Для определения $l(t)$, воспользуемся интегральным соотношением:

$$\frac{d}{dt} \int_0^{l(t)} P(x, t) x dx = \alpha_2 l(t) \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x=l(t)} + \alpha_2 P[l(t), t] - \alpha_2 P(o, t) + P[l(t), t] l(t) \frac{dl(t)}{dt} \quad (17)$$

Из (2), находим:

$$l(t) \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x=l(t)} = \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \quad (18)$$

Из (7), находим:

$$P(o, t) = P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (19)$$

Учитывая (16), (7), (18) и (19) в (17), получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_0^{l(t)} \left\{ P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} + \frac{n^2+3n+2}{3n(n-2)} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) + \frac{n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \frac{x^2}{l^2 t} - \right. \\ & \left. - \frac{n+2}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) \frac{x^3}{l^3 t} \right\} x dx - \left\{ P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left[R^{\frac{n-2}{n}} - l^{\frac{n-2}{n}}(t) \right] \right\} l(t) \frac{dl(t)}{dt} = \\ & \varepsilon_2 \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} l^{\frac{n-2}{n}}(t) + \varepsilon_2 \left\{ P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left[R^{\frac{n-2}{n}} - l^{\frac{n-2}{n}}(t) \right] \right\} - \varepsilon_2 \left[P_k - \frac{n}{n-2} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \right]; \end{aligned}$$

отсюда, имеем:

$$\frac{(n+1)(n^2-4)}{10n^3} dl^2(t) = \varepsilon_2 dt \quad (20)$$

Интегрируя (20) в предлах от "0" до $l(t)$ и от "0" до t , получаем:

$$\frac{(n+1)(n^2-4)}{10n^3} l^2(t) = \varepsilon_2 t \quad (21)$$

Из (21), получаем время продвижения границы области влияния на первой стадии:

$$t = \frac{(n+1)(n^2-4)}{10n^3} \cdot \frac{l^2(t)}{\varepsilon_2} \quad (22)$$

При $l(t) = R$, получаем из (22), продолжительность первой стадии $t = t_0$, в виде:

$$t_0 = \frac{(n+1)(n^2-4)}{10n^3} \cdot \frac{R^2}{\varepsilon_2} \quad (23)$$

За время t_0 возмущение достигает контура питания и начинается вторая стадия процесса восстановления давления в пласте.

На второй стдии, закон распределения давления принимается в виде:

$$\begin{aligned} P(x, t) &= P_0^*(t) + P_2^*(t) \frac{x^2}{R^2} + P_3^*(t) \frac{x^3}{R^3}; \\ 0 &\leq x \leq R \end{aligned} \quad (24)$$

При $x = R$, имеем:

$$P(R, t) = P_0^*(t) + P_2^*(t) + P_3^*(t)$$

С учетом условия (3), имеем:

$$P_0^*(t) + P_2^*(t) + P_3^*(t) = P_k \quad (25)$$

А также имеем условие:

$$x^2 \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=R} = 2P_2^*(t)R + 3P_3^*(t)R \quad (26)$$

Из (24), при $l(t) = R$, получаем:

$$x^2 \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=R} = \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{2n-2}{n}} \quad (27)$$

Из равенства (26) и (27), имеем:

$$2P_2^*(t) + 3P_3^*(t) = \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (28)$$

Отсюда находим:

$$P_3^*(t) = \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{2}{3} P_2^*(t) \quad (29)$$

Из уравнения (25), находим:

$$P_0^*(t) = P_k - \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{1}{3} P_2^*(t) \quad (30)$$

Подставляя значения найденных коэффициентов из (29) и (30) в (24), получаем:

$$P(x, t) = \left[P_k - \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{1}{3} P_2^*(t) \right] + P_2^*(t) \frac{x^2}{R^2} + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{2}{3} P_2^*(t) \frac{x^3}{R^3} \right] \quad (31)$$

Требуется, чтобы уравнение (23) при $x = R$ удовлетворяло следующему интегральному соотношению:

$$\frac{d}{dt} \int_0^R P(x, t) x dx = \alpha_2 R \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x=R} + \alpha_2 P(R, t) - \alpha_2 P(0, t) \quad (32)$$

Из (31), имеем:

$$R \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x=R} = \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (33)$$

$$P(0, t) = P_k - \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{1}{3} P_2^*(t) \quad (34)$$

Учитывая (31), (33), (3) и (34) в (32) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^R \left\{ \left[P_k - \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{1}{3} P_2^*(t) \right] + P_2^*(t) \frac{x^2}{R^2} + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{2}{3} P_2^*(t) \right] \frac{x^3}{R^3} \right\} x dx = \\ = \alpha_2 \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} + \alpha_2 P_k - \alpha_2 \left[P_k - \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{1}{3} P_2^*(t) \right] \end{aligned} \quad (34)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{R^2}{20} \cdot \frac{dP_2^*(t)}{dt} = \alpha_2 \left[4 \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} + P_2^*(t) \right] \text{ или}$$

$$\frac{dP_2^*(t)}{P_2^*(t) + 4 \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}} = \frac{20\alpha_2}{R^2} dt \quad (35)$$

Интегрируя, получаем:

$$P_2^*(t) = C e^{\frac{20\alpha_2}{R^2} t} - 4 \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (36)$$

В конце второй стадии, т.е. при $t = t_0$.

$l(t) = R$; из (14), находим:

$$P_2(t_0) = \frac{n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (37)$$

А из (36) имеем:

$$P_2^*(t_0) = C e^{\frac{20\alpha_2}{R^2} t_0} - 4 \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (38)$$

Из граничного условия $P_2(t_0) = P_2^*(t_0)$, находим интегральную постоянную, в виде:

$$C = \frac{\frac{5n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}}{e^{\frac{20\alpha_2}{R^2} t_0}} \quad (39)$$

Подставляя значение "С" из (39) в (36), имеем:

$$P_2^*(t) = \frac{5n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} e^{\frac{20\alpha_2}{R^2}(t-t_0)} - 4 \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (40)$$

Учитывая (40) в (31), получаем:

$$P(x, t) = P_k + \left(1 - 4 \frac{x^2}{R^2} + 3 \frac{x^3}{R^3} \right) \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} + \left(-\frac{1}{3} + \frac{x^2}{R^2} - \frac{2x^3}{3R^3} \right) \frac{5n+1}{n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} e^{\frac{20\alpha_2}{R^2}(t-t_0)} \quad (41)$$

При $x = 0$ из (41), определяем давление в скважине на второй стадии:

$$P(0, t) = P_c = P_k + \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} - \frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} e^{\frac{20\alpha_2}{R^2}(t-t_0)} \quad (42)$$

С другой стороны. $P_c = P_k - \Delta P$. (3)

Из равенства (3) и (42), получаем время восстановления давления на второй стадии, в виде:

$$t = \frac{R^2}{20\alpha_2} \ln \frac{\Delta P + \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}}{\frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}} + t_0 \quad (43)$$

С учетом (23), имеем:

$$t = \frac{R^2}{10\alpha_2} \left[\frac{(n+1)(n^2-4)}{n^3} + \frac{1}{2} \ln \frac{\Delta P + \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}}{\frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}} \right] \quad (44)$$

В конце второй стадии, т.е. $t=t_{00}$, имеем:

$\Delta P_{II} = \Delta P_0 = GR$. Тогда из (43), получаем:

$$t_{00} = \frac{R^2}{20\alpha_2} \ln \frac{GR + \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a} \right)^{\frac{1}{n}}} + t_0 \quad (45)$$

Где t_{00} - полное время восстановления давления.

Продолжительность второй стадии, будет:

$$t_{00} - t_0 = \frac{R^2}{20\alpha_2} \ln \frac{GR^{\frac{2}{n}} + \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (46)$$

При $t = t_0$, для конца первой стадии из (43), имеем:

$$\frac{R^2}{20\alpha_2} \ln \frac{\Delta P + \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}}{\frac{5n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}}} = 0$$

отсюда имеем:

$$\Delta P_I = \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (47)$$

А давление в скважине в конце первой стадии, будет:

$$P_c^I = P_k - \Delta P_I = P_k - \frac{2n+1}{3n} \left(\frac{Q}{2\pi a}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot R^{\frac{n-2}{n}} \quad (48)$$

Давление в скважине в конце второй стадии определяется по следующей формуле.

$$P_c^{II} = P_k - \Delta P_{II} = P_k - GR, \text{ где} \\ \Delta P_{II} = \Delta P_0 = GR,$$

здесь ΔP_0 - начальный перепад давления.

Выводы

Решена гидродинамическая нестационарная задача о сферически-радиальной фильтрации несжимаемой неньютоновской нефти из полусферической несжимаемой однородной залежи к скважине.

После мгновенной остановки работы вертикальной скважине, работающей в центре залежи, процесс восстановления давления в залежи происходит в двух стадиях.

При решении задачи приближенным методом для первой и второй стадий восстановления давления в залежи, были приняты соответствующие законы распределения давления и дифференциальное уравнение движения было решено на основе определённых начальных и граничных условий и интегральных соотношений, следовательно были выведены формулы для подсчета времени восстановления давления в залежи.

Продолжительность первой стадии восстановления давления прямо-пропорциональна квадрату радиусу зоны возмущения и обратно-пропорциональна коэффициенту пьезопроводности залежи.

Продолжительность второй стадии восстановления давления прямо и нелинейно зависит от радиуса зоны возмущения и обратно пропорциональна коэффициенту пьезопроводности залежи не-newтоновской нефти.

Литература

1. Баренблатт Г.И. «О некоторых приближенных методах в теории одномерной неустановившейся фильтрации при упругом решении». Изв. АН СССР, №9, 1964.
2. Огибалов П.Т., Мирзаджанзаде А.Х. «Нестационарные движения вязко-пластичных сред». Изв. Московского университета, 1970. стр.396-402.
3. Разработка нефтяных месторождений Азербайджана Труды АЗНИИ по добыче нефти. Выпуск XXIII. Аз. Гос. Издательство. Баку-1972. стр 332-337.

“Qeyri-nyuton neftin bircins yataqda sferik-radial süzölməsi zamanı təzyiğin bərpası olmasının vaxtının təyini.”

S.D.Musatafayev, E.Q.Səfərov

Məqalədə, sıxılmayan qeyri-nyuton neftin sıxılmayan yarım sferik bircins yataqdan onun mərkəzində işləyən vertikal quyuya doğru sferik-radial süzölməsinə dair hidro-dinamik qeyri-stasionar məsələ həll edilmişdir.

Yataqda təzyiğin bərpası prosesi quyunun işinin anı dayandırılmasından sonra başlayır və iki mərhələdə baş verir. Birinci mərhələdə həyəcanlanma zonası quyudan başlayır və o, qidalanma konturuna çatanda qurtarır. İkinci mərhələ isə birinci mərhələnin qurtarması anından başlayır və yataqda təzyiğin tam bərpası anında qurtarır.

Məsələ təqribi üsulla həll edilmişdir, hər iki mərhələ üçün uyğun təzyiğin səpələnməsi qanunları qəbul edilmişdir və hərəkətin diferensial tənliyi müəyyən başlanğıc və şərtləri və integral münasibətləri əsasında yataqda təzyiğin bərpası vaxtının hesablanması üçün düsturlar çıxarılmışdır.

Qoyulmuş məsələnin həlli nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, təzyiğin birinci mərhələsində bərpası müddəti həyəcanlanma zonası radiusunun kvadratı ilə düz mütənasibdir və yatağın pyezoqəçiricilik əmsali ilə isə tərs mütənasibdir.

Digər tərəfdən, təzyiğin bərpasının ikinci mərhələsinin davam etmə müddəti həyəcanlanma zonasının radiusundan düz və qeyri-xətti asılıdır və qeyri-nyuton neft yatağının pyezoqəçiricilik əmsali ilə tərs mütənasibdir.

Açar sözlər : qeyri-nyuton neft, sferik-radial süzülmə, diferensial tənlik, sərhəd və başlanğıc şərtlər, təzyiqin səpələnməsi qanunu, təzyiqin bərpası mərhələsi, təzyiqin bərpası vaxtı, həyəcənlanma zonası, qidalanma konturu, quyu.

**“Determination of pressure recovery time for spherical-radial filtration
of non-Newtonian oil in a homogeneous deposit”**

J.S. Mustafaev, E.Q.Safarov

In the current statement the hydrodynamic nonstationary problem of spherical-radial filtration of incompressible non-Newtonian oil from a hemispherical incompressible homogeneous deposit to a vertical well operating in the center of the deposit is solved.

The process of pressure recovery begins after an instantaneous shutdown of the well operation and occurs in two stages, in the first stage, the disturbance zone starts from the well and ends when it reaches the power loop, and the second stage begins from the moment the first stage is completed and completes from the moment of the full pressure recovery In the deposit.

The problem was solved by an approximate method and for both stages the corresponding pressure distribution laws were adopted and the differential equation of motion was solved on the basis of certain initial and boundary conditions and integral relationships and formulas were derived for calculating the time of pressure restoration in the deposit.

As a result of the solution of the stated problem, it is established that the duration of the first stage of pressure recovery is directly proportional to the square of the radius of the perturbation zone and is inversely proportional to the coefficient of the piezoelectric conductivity of the deposit.

On the other hand, the duration of the second stage of pressure recovery is directly and nonlinearly dependent on the radius of the perturbation zone and is inversely proportional to the piezoelectric conductivity of the non-Newtonian oil deposit.