

Для повышения эффективности технологических операций нефтедобычи, наряду с созданием и совершенствованием технических средств в нефтяной промышленности широкое распространение получило применение различных химических реагентов.

Сущность химических методов удаления парафиновых отложений заключается в предварительном их разрушении или растворении с последующим удалением. Для этих целей используются: органические растворители с высокой растворяющей способностью не только твердых углеводородов, но и асфальтосмолистых веществ; водные растворы ПАВ, которые при контакте с парафиновыми отложениями проникают в их толщу и, диспергируя смолопарафиновую массу, снижают их прочность вплоть до разрушения.

В качестве реагента для удаления АСПО предлагается к использованию многокомпонентный растворитель, разработанный авторами.

Данный состав эффективнее аналогов, состоит из недорогостоящих и доступных исходных компонентов и представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов, полярного неэлектролита, неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ и органической добавки. При следующем соотношении компонентов: об. %: неионогенное поверхностно-активное вещество – 0,1 – 1%; полярный неэлектролит – 0,1 – 5%; катионное поверхностно-активное вещество – 0,1 – 5%; алифатические углеводороды – 4,7 – 85%; ароматические углеводороды – 5 – 85,3%; органическая добавка – остальное.

На практике нередко химические методы удаления парафиновых отложений применяются в сочетании с другими методами. Например, использование различных устройств и приспособлений для повышения результативности обработок. В качестве такого приспособления, авторами было разработано и предложено к применению устройство для размыва отложений.

Устройство предназначено для размыва органических и неорганических отложений со ствола и забоя скважины. Содержит корпус, центральный завихритель потока жидкости с каналами, выполненными под углом к вертикальной и горизонтальной осям устройства, крепящийся с помощью резьбового соединения к вихревой камере с входящими тангенциальными каналами

и выходным соплом, выполненным в виде трубки Вентури, а также насадка с конически сходящимися соплами, крепящегося резьбовым соединением к вихревой камере устройства.

При движении рабочего агента, поступающего по колонне труб от насосного агрегата в корпусе устройства происходит разделение потока на две составляющих, часть жидкости устремляется в вихревую камеру через центральный завихритель потока, образуя в камере малый вихрь, вторая часть поступает через тангенциально расположенные к вихревой камере отверстия, образуя большой вихрь.

В связи с тем, что вихри имеют одинаковое направление происходит увеличение амплитуды генерируемых колебаний, за счет чего увеличивается акустический КПД. Совпадение генерируемой частоты колебаний с собственной частотой обрабатываемой среды обеспечивает осуществление резонансного режима работы, а применение в качестве сопла трубу Вентури позволяет обеспечить независимость параметров потока в устройстве от величины давления на входе в устройство. Таким образом, обеспечивается расширение области поддержания неизменными энергетических параметров (частота, мощность и др.) устройства при изменении величины противодавления на забое скважины.

Целью и техническим результатом изобретения является разработка конструкции устройства для размыва отложений с высоким акустическим КПД, большими скоростями истечения и независимостью параметров работы устройства от противодавления жидкости на забое скважины, обеспечивающего эффективность размыва отложений.

На предлагаемый состав для удаления АСПО и устройство для размыва отложений были получены патенты на полезную модель и изобретение.

Удаление АСПО из призабойной зоны пласта и с поверхности внутрискважинного оборудования (НКТ), путём закачки разработанного растворителя с помощью предлагаемого устройства для размыва отложений, позволит достичь наибольший технологический и экономический эффект в виду существенного ускорения процесса и полноты удаления асфальтено-смолопарафиновых отложений.

Химические науки

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКСИГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

М.В. Ефанов¹, П.П. Черненко¹, А.И. Галочкин², А.А. Миронов²

¹ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул, Россия

²ГОУ ВПО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск, Россия

Комплексное использование торфа – это одна из актуальных задач современной торфяной промышленности. Наиболее оптимальным в этом направлении является путь глубокой химической переработки всей биомассы торфа с целью получения непосредственно из него (без разделения на отдельные компоненты) различных полимерных материалов [1]. Значительный интерес в прикладном плане представляют оксигуминовые вещества, которые рекомендованы для применения в качестве гуминовых стимуляторов роста,

удобрений и поверхностно - активных веществ. Основной метод их получения – окисление торфа в водно-щелочной среде, заключающийся в обработке торфа пероксидом водорода в водном растворе NaOH при 100 - 150 °С в автоклавах под давлением [2]. Эти способы имеют существенные технологические недостатки: сложность и длительность процесса, низкий выход продуктов при довольно значительных расходах окислителя и щелочи.

В работах Наумовой Г.В. с сотр. [2-4] предложено получать оксигуматы из торфа путем его окисления пероксидом водорода в щелочной среде в сравнительно жестких условиях при 125 °С в автоклаве в течение 4 часов в присутствии солей кобальта и меди в качестве катализаторов. Такие способы позволяют получать гуминовые удобрения с выходом 75 – 93 % от органической массы торфа, содержащие связанные кобальт и медь в качестве микроэлементов.

Одним из перспективных методов активации торфа для его химического модифицирования является

кавитационная обработка в водной среде в кавитационных аппаратах [5]. Торф, подвергнутый кавитационной обработке в различных средах, изменяет свой химический состав, что приводит к его активации. Однако работ по систематическому изучению окисления торфа в различных средах в условиях кавитационной обработки в литературе не обнаружено. Поэтому целью настоящей работы является исследование процесса окисления торфа пероксидом водорода в водно-щелочной среде в условиях кавитационной обработки для разработки эффективного способа получения оксигуматов натрия.

В качестве исходного сырья использован низинный торф Одинцовского месторождения Алтайского края со степенью разложения около 25 %, полученный в ООО НПО «Теллура-Бис» (г. Бийск). Определен химический состав исходного торфа. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа исходного низинного торфа*

Показатель (в расчете на абс. сух. в-во)	Содержание, %
Зольность	22.1
Битумы	3.7
Азот общий	2.1
Органическое вещество (по общему углероду)	72.1
Общее количество гуминовых веществ, из них:	48.0
Гуминовых кислот	24.6
Фульвокислот	23.4

* Влажность исходного торфа – 49.3 %; степень разложения – 25 %.

Влажность и зольность торфа определяли высушиванием и последующим озолением в муфеле согласно ГОСТ 11305-83 и 11306-83. Содержание общего азота определяли методом отгонки по Кьельдалю согласно [6]. Содержание общего углерода (органического вещества) определяли методом Тюрина окислением бихроматом калия в серной кислоте фотоколориметрически [6]. Содержание углерода гуминовых веществ определяли фотоколориметрически по методу Тюрина после экстракции гуминовых веществ из торфа щелочным раствором пирофосфата натрия по ГОСТ 9517-94. Содержание фульвокислот определяли по разности между общим содержанием гуминовых веществ и содержанием гуминовых кислот.

Процесс получения оксигуматов из торфа проводили следующим образом. Навеску исходного торфа влажностью 50 % массой 2.0 кг после 15 мин щелочной кавитационной обработки 2.0 – 10 % - ным водным раствором NaOH, обрабатывали в роторном кавитационном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин пероксидом водорода (в расчете 0.025 – 0.2 кг H₂O₂/кг абсолютно сухого торфа) в водной суспензии при температуре 60 °С в течение 15 - 60 минут. Изучено влияние продолжительности кавитационной обработки при 60 °С на выход водорастворимых органических веществ из торфа. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние продолжительности кавитационной обработки на выход водорастворимых органических веществ при окислении торфа пероксидом водорода в водном растворе NaOH*

Образец	Продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки, мин	Содержание общего углерода (гуминовых и фульвокислот), г/л	Содержание углерода гуминовых кислот, г/л	Содержание углерода фульвокислот, г/л
Исходный торф	–	80.5	41.2	39.3
1	15	22.3	12.2	10.1
2	30	26.4	15.2	11.2
3	45	32.5	19.3	13.2
4	60	39.3	22.2	17.1

* Время предварительной щелочной кавитационной обработки – 15 мин, количество H₂O₂ – 5 % от массы абсолютно сухого торфа, концентрация раствора NaOH – 2 %.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, при увеличении продолжительности кавитационной обработки торфа при 60 °С в присутствии пероксида водорода в водно-щелочной среде, происходит закономерное увеличение концентрации водорастворимых органических веществ в полученных экстрактах от 22 до 39 г/л. За 60 мин окисления торфа в условиях кавитационной обработки выход водорастворимых органических веществ составляет 39 г/л.

В таблице 3 приведены данные по влиянию концентрации NaOH на содержание азота в твердом остатке, и содержание углерода гуминовых и фульвокислот в полученных жидких гуминовых удобрениях. Показа-

но, что с увеличением концентрации NaOH от 2 до 10 масс. % происходит закономерное уменьшение содержания азота в сухом остатке от 1.9 до 0.9 %, что обусловлено усилением щелочного гидролиза органического вещества торфа (табл. 3).

Установлено, что увеличение концентрации NaOH приводит к увеличению общего количества водорастворимых веществ и углерода гуминовых и фульвокислот в жидкой фазе полученных удобрений (табл. 3). Причем, при концентрации щелочи в 10 масс. % наблюдается наибольший выход фульвокислот, вероятно, за счет более глубокого окисления гуминовых веществ торфа.

Таблица 3. Влияние концентрации NaOH на содержание азота в твердом остатке и содержание гуминовых и фульвокислот в жидкой фазе при окислении торфа пероксидом водорода*

Образец	Концентрация раствора щелочи, %	Содержание азота в твердом остатке, %	Содержание общего углерода (гуминовых и фульвокислот), г/л	Содержание углерода гуминовых кислот, г/л	Содержание углерода фульвокислот, г/л
Исходный торф	–	2.1	80.5	41.2	39.3
2	2	1.9	26.4	15.2	11.2
5	4	1.8	39.2	23.1	16.1
6	6	1.7	75.3	56.2	19.1
7	8	1.0	97.4	86.2	11.2
8	10	0.9	105.2	41.1	64.1
9	2**	1.8	28.5	16.3	12.2

* Время предварительной щелочной кавитационной обработки – 15 мин, количество H₂O₂ – 5 % от массы абсолютно сухого торфа, продолжительность окисления в условиях кавитационной обработки – 30 мин.

** - в качестве щелочи использован KOH.

С целью изучения химического состава полученных продуктов деструкции из жидкой фазы, полученной после окисления торфа (образец № 7, табл. 3), были выделены оксигуминовые кислоты (ОГК) путем ее подкисления раствором H₂SO₄. Для осуществления этого 0.05 л центрифугированной жидкой фазы подкисляли при 25 °С 1 н водным раствором H₂SO₄ до pH=1. Полученный осадок оксигуминовых кислот нагревали в колбе на водяной бане при 70 – 80 °С в течение 10 мин до образования и коагуляции хлопьев. Осадок гуминовых веществ центрифугировали на центри-

фуге и промывали трижды в пробирках 1 н водным раствором H₂SO₄ для удаления фульвокислот, а затем дистиллированной водой для удаления остатков серной кислоты (контроль по BaCl₂). Аналогично были выделены гуминовые кислоты из исходного торфа (ГК). Полученный осадок оксигуминовых кислот высушивали в эксикаторе при 25 °С и определяли его зольность в муфеле при 600 °С. Зольность составляет 5 и 7 % (ОГК и ГК соответственно). Содержание азота определяли методом Кьельдаля, а содержание углерода и водорода определяли методом сжигания в токе ки-

слорода [6]. Содержание общих кислых и карбоксильных групп определяли соответственно хемосорбционным барий – хлоридным и кальций – ацетатным методами по [7]. Данные приведены в таблице 4.

Установлено, что оксигуминовые кислоты содержат большее количество углерода и меньшее количество водорода и азота, чем гуминовые кислоты из исходного торфа. Показано, что оксигуминовые кислоты по сравнению с исходными гуминовыми кислотами содержат большее количество COOH – групп и меньшее количество фенольных OH – групп. Это говорит об окислении фенольных OH – групп до COOH – групп.

В ИК – спектре оксигуминовой кислоты, выделенной из жидкой фазы продукта 7 появляется полоса в области 1710 см^{-1} , характерная для поглощения COOH – групп, что подтверждает данные химического анализа.

Таким образом, предлагаемый способ за счет кавитационной обработки обеспечивает интенсификацию технологического процесса, получение наиболее высокого выхода водорастворимых органических веществ в целевом продукте (жидкой фазе) более простым и менее энергоемким способом по сравнению с аналогами.

Таблица 4. Элементный и функциональный состав оксигуминовых кислот, полученных из торфа в условиях кавитационной обработки*

Образец	Элементный состав, %				Содержание функциональных групп, %		
	С	Н	N	O (по разности)	–COOH	–OH _{фен.}	сумма
Гуминовые кислоты исходного торфа	56.2	6.3	2.5	35.0	2.2	3.1	5.3
Гуминовые кислоты, выделенные из жидкой фазы продукта окисления торфа	62.5	5.7	1.3	30.5	4.3	1.9	6.2

* Образец № 7 оксигумата натрия.

Литература:

1. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. – Киев: Наукова думка, 1995. – 304с.
2. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. – Минск: Наука и техника, 1987. – 158с.
3. Наумова Г.В., Косоногова Л.В., Кособокова Н.В. и др. Способ получения средства защиты растений от болезней. // А.с. СССР № 1624726. Опубликовано Б.И. 1991. № 22.
4. Наумова Г.В., Косоногова Л.В., Жмакова Н.А., Овчинникова Т.Ф. // ХТТ. 1995. № 2. С. 82.
5. Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. и др. Способ получения органоминеральных удобрений и технологическая линия для его осуществления. // Патент РФ № 2296731. Опубликовано Б.И. 2007. № 10.
6. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по биохимии гумуса. – Москва: МГУ, 1969. –288с.
7. Методические указания по анализу торфа. – Л.: ВНИИТП, 1973. – 87с.

ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ПРОМЫШЛЕННОГО И СЕЛИТЕБНОГО ЛАНДШАФТОВ ГОРОДА АРХАНГЕЛЬСКА

Попова Л.Ф., Пилюгина М.В.,

Корельская Т.А.

*Поморский государственный университет им. М.В.
Ломоносова*

Проблема насыщения биосферы тяжёлыми металлами (ТМ) последние 40-50 лет привлекает пристальное внимание, так как они играют в ней особую роль. Находясь преимущественно в рассеянном состоянии, ТМ могут образовывать локальные аккумуляции, где их концентрация в сотни и тысячи раз превышает среднепланетарные уровни. Поэтому выяснение закономерностей, определяющих содержание и миграцию ТМ в биосфере, занимает одно из важнейших мест в комплексе задач по охране природы.

На базе кафедры химии Поморского государственного университета им. М.В. Ломоносова на 21 пробной площади (п.п.) было исследовано содержание валовых форм свинца, меди и цинка в почвах промышленного (6 п.п.) и селитебного (15 п.п.) ландшафтов города Архангельска. По классификации городских

почв, они относятся к двум типам – реплантозёмы и урбанозёмы.

Нами установлено, что в промышленном ландшафте содержание меди находится в пределах 3,6 – 23 мг/кг, что не превышает ПДК (53 мг/кг) на всех исследованных пробных площадях, и по градации уровней загрязнённости относится к группе почв с очень низким валовым содержанием меди (до 40 мг/кг) (табл.1). В селитебном ландшафте содержание меди в 1,97 раз больше, чем в промышленном ландшафте и на двух п.п. составляет 1,1–1,2 ПДК. Хотя по средневзвешенному содержанию эти почвы также относятся к группе с очень низким её содержанием, на одной п.п. наблюдается очень высокий уровень загрязнения (более 140 мг/кг). Содержание свинца в почвах промышленного ландшафта колеблется от 2,9 до 112 мг/кг, превышение ПДК (32 мг/кг) наблюдается на двух пробных площадях (1,16 - 2,66 ПДК). В селитебном ландшафте содержание валовых форм свинца выше в 2,5 раза, чем в промышленном и превышение ПДК в 1,1–5,3 раз отмечается на десяти пробных площадях. Почвы как промышленного, так и селитебного ландшафтов по градации загрязнения свинцом относятся к группе с его очень высоким содержанием (более 70 мг/кг). Содержание цинка в почвах промышленного ландшафта колеблется от 13,7 до 164 мг/кг, превышение ПДК (87 мг/кг) наблюдается на одной пробной площади (1,26 ПДК). Эти почвы относятся к группе с очень низким (менее 100мг/кг) и низким (150 мг/кг) содержанием цинка. В селитебном ландшафте валовое содержание цинка выше, чем в промышленном ландшафте в 1,8 раза, превышение ПДК в 1,2–4,1 раз отмечено на шести п.п. Большинство пробных площадей относятся к почвам с низким его содержанием, однако, на трёх п.п. наблюдается очень высокий уровень загрязнённости (более 350 мг/кг). В целом, по трём ТМ почвы селитебного ландшафта загрязнены значительно больше, чем почвы промышленного ландшафта. Суммарный показатель техногенного загрязнения (Zc) для почв промышленного ландшафта меньше 1, что соответствует незначительной степени загрязнения, тогда как в промышленном ландшафте Zc = 4,4, что соответствует допустимой степени загрязнённости. Содержание валовых форм ТМ зависит, прежде всего, от уровня сформированности почв и длительности воздействия антропогенного фактора.

Таблица 1. Содержание ТМ, мг/кг, в почвах промышленного и селитебного ландшафтов

	Медь		Цинк		Свинец	
	промышл.	селитебн.	промышл.	селитебн.	промышл.	селитебн.
min	3,6	5	13,7	9	2,9	6
max	23	171	164	770	112	265
Среднее	16,3	31,9	71	126,9	31,7	78,9
Фон/кларк	20		50		10	
Превыше- ние фона	17%	79%	83%	79%	83%	100%