



Межвузовский
Студенческий Кампус
Евразийского
НОЦ

Газ. Нефть. Технологии.
Российский нефтегазохимический форум

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛАМ «СЮНЯЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ»



Загидулла Исхакович Сюняев

СЮНЯЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник материалов
II Всероссийской конференции по углеродным материалам

Уфа
Издательство «УГНТУ»
2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

СЮНЯЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

**Сборник материалов
II Всероссийской конференции по углеродным материалам**

Уфа
Издательство «УГНТУ»
2026

УДК 665.7
ББК 35
С 98

Редакционная коллегия:

М.Ю. Доломатов (председатель оргкомитета, научный редактор)
М.М. Доломатова (ученый секретарь)
С.М. Гайнулина (председатель программной комиссии,
руководитель рабочей группы)
В.Р. Субханкулов (технический секретарь, технический редактор)
С.С. Вершинин
Р.В. Гарипов
Д.А. Левашов

С 98 Сюняевские чтения: материалы II Всероссийской научно-практической конференции
/под общ. Ред. М.Ю. Доломатов – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2026. – 188 с.

ISBN 978-5-7831-2686-4

Представлены материалы II Всероссийской конференции по углеродным материалам «Сюняевские чтения», в которых отражены результаты научных теоретических и экспериментальных исследований, выполненных по тематике стратегической программы реализации «Приоритет-2030», а также по другим исследовательским направлениям.

УДК 665.7
ББК 35

ISBN 978-5-7831-2686-4

© ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», 2026
Коллектив авторов, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «Пленарные доклады»	9
РАЗВИТИЕ ТВОРЧЕСКОГО НАСЛЕДИЯ ПРОФЕССОРА СЮНЯЕВА ЗАГИДУЛЛЫ ИСХАКОВИЧА В ОБЛАСТИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (Р.З. Сафиева)	9
НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФИЗИКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ХАОСОМ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА (М.Ю. Доломатов)	13
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ. (Л.А. Храмцова, О.М. Судакова, А.А. Корнилова, А.Г. Мустафин, Р.Н. Галиахметов)	17
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ (Н.А. Пивоварова)	19
ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ (В.Э. Мордухович, В.В. Авдин.)	21
THERMODYNAMIC MODELING OF DISTRIBUTION FOR CARBON MOLECULAR CHEMICAL COMPOUNDS IN THE INTERSTELLAR MEDIUM (S. Foroutan G., M. Yu. Dolomatov)	23
Секция «Углеродные и композиционные материалы»	26
ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ (Г.П. Каюкова, И.М. Рохас Родригес, И.П. Косачев, А.Н. Михайлова, А.В. Вахин, С.М. Петров)	26
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВОЙ САЖИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТУРБОСТРАТНЫЙ ГРАФЕН (В.Р. Субханкулов, С.С. Вершинин, М.Ю. Доломатов)	32
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПСЕВДОКОМПОНЕНТОВ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ КАК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХАОСОМ СОСТАВА (А.И. Рудина)	36
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА МАЛОСЕРНИСТОЙ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТИ (Р.В. Гарипов, Е.Б. Кривцов, А.В. Гончаров, М.Ю. Доломатов)	39
ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА В ДИФфуЗИОННОМ ПЛАМЕНИ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ (С.И. Ксенофонтов, А.Н. Лепаяев, О.В. Васильева, А.Н. Васильев)	42
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОУГЛЕРОДОВ НА ОСНОВЕ ПИЩЕВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА (В.А. Лешок)	46

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЕКОКОКСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОДХОДОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГИДРОДИНАМИКИ (В.Г. Солодов)	48
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ ГУДРОНА ШАФРАНОВСКОЙ НЕФТИ (С.А. Шуткова, М.Ю. Доломатов, К.А. Гильманшина)	50
АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕОКИСЛЕННОГО БИТУМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА (А.М. Алмохамад, Р.А. Кемалов)	56
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НЕОКИСЛЕННОГО БИТУМА ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ (Р.А. Кемалов, А.М. Алмохамад, А.Ф. Кемалов)	61
ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КОКСА И КАЧЕСТВО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ (Н.Ю. Бейлина)	65
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПО ФОТОИЗОБРАЖЕНИЯМ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ (Д.А. Левашов, М.Ю. Доломатов, В.П. Запорин, И.В. Казаев, О.А. Белотелов)	69
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (С.Е. Алексеева, А.А. Низамов)	73
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ (Н.О. Алешин, А.А. Бахтина, В.А. Кочеткова, Р.З. Сафиева)	76
ОЦЕНКА РИСКА ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ ОСАДКОВ ПРИ ГАЗОВОМ ПНП И ЕГО СВЯЗЬ С КАЧЕСТВОМ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ КАК ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (Х.Г. Аль-Дахеш, А.А. Азеев)	79
ИЗУЧЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ (Д.А. Бурчак, А.В. Сусликов, Б.С. Жирнов, Д. Д. Тимофеева)	82
ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДОРОЖНОГО БИТУМА (С.В. Вишневская, О.Ю. Белоусова)	85
КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО И ИЗОТРОПНОГО КОКСА НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ (Р.Р. Габдулхаков)	88

РАЗРАБОТКА ВОЛОКНИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ Е-СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА, ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ (О.В. Гришель, С.М. Азаров)	91
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА (Д.О. Ефимов, О.Ю. Белоусова, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин, А.Ш. Фазылов)	93
ИНГИБИРОВАНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА БОРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ф.Г. Жагфаров, С.Н. Кисленко, Т.М. Бельков)	98
ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРОПУСКАНИЕ ТОНКОЙ ПЛЁНКИ АСФАЛЬТЕНА ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ДО ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ (И.Н. Муллағалиев, В.С. Мичник, М. Ю. Доломатов)	100
ОБРАЗОВАНИЕ ЯЧЕЕК БЕНАРА ПРИ СОВМЕСТНОМ ТЕРМОЛИЗЕ ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КОКСОВАНИЯ (И.В. Казаев, О.А. Белотелов, И.Д. Муртазин, М.Ю. Доломатов)	104
АССОЦИАТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ МЕЗОФАЗЫ, ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ «АНТРАЦЕН + КАРБЕНЫ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА» (А.А. Мухамедзянова, М.К. Белов)	107
РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА (В.А. Рудко)	111
ТЕХНОЛОГИЯ РЕМОНТА ТРУБОПРОВОДОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ (И.Я. Кучербаев, В.А. Гафарова)	112
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ УЛУЧШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ (Р.М. Халиков, О.В. Иванова)	115
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОПАРАФИНОВЫХ АГРЕГАТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Г.Р. Фазылзянова, А.Ф. Рахматуллин)	119
ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ (А.Г. Фазлитдинова, И.П. Карих, И.А. Васильев, В.А. Тюменцев, С.Д. Ваулин)	122
ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (А.А.Фазылова, Л.Х.Минибаева)	127

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ТВЁРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (И.В. Казаев, Д.А. Левашов, О.А. Белотелов, М.Ю. Доломатов, И.Д. Муртазин) 130

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЛИЗА СМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (И.В. Казаев, О.А. Белотелов, И.Д. Муртазин, М.Ю. Доломатов) 133

Секция «Нефтепереработка и нефтехимия» 137

СИНТЕЗ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ (И.Ф. Садретдинов, А.В. Слобода, И.А. Султанбекова) 137

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА (Д.З. Валиев, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, А.Г. Алфаяд) 141

ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ: ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ (А.Р. Габдраупов, А.Р. Давлетшин, А.Т. Гильмутдинов, Н.А. Терентьева, Г.М. Сидоров) 146

ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ: КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ, СРОК ОКУПАЕМОСТИ И АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ (А.Р. Габдраупов, А.Р. Давлетшин, Н.Ю. Башкирцева, Н.А. Руднев, А.Р. Набиева, И.Г. Ибрагимов) 150

СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНИЕВОГО КАТИОНА (Е.М. Горбатов, Ю.М. Оразымбетова, О.А. Стоколос) 154

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (Т.Р. Тангатаров, М.Н. Рахимов, А.Р. Галиакбиров) 158

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ БАЗОВЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТОЛИЛТРИАЗОЛА. (З.Д. Худойбердыева, О.А. Стоколос) 162

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БИОПОЛИМЕРАМИ (С.П. Ломакин, М.А. Климкин, В.Б. Зайнуллин.) 165

Секция «Нефтепромысловая химия и технология» 169

ОЦЕНКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И СОХРАННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТРЕТИЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АДЖИЛ (СЕВЕРНЫЙ ИРАК) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ГАММА-КАРОТАЖА (ТН/U) (А.М. Альсайидсса, А.А. Азеев)	169
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ РАЗРАБОТКИ ЗРЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ PRIME (И.Р. Нуриев)	172
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ТИПА АСПО И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЯЕМЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ (Е. С. Вандышева, М. В. Бабинцева, О.А. Чиркина, И. И. Занозина)	176
УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ НЕФТИ В СИСТЕМЕ ПОДГОТОВКИ СКВАЖИННОЙ ПРОДУКЦИИ (Р.А Сабирова, А.Г. Маркова, Г.И. Муртазина, В.А. Шатрилов, А.В. Ананьев)	178
БИТУМИНОЗНЫЕ ПЕСКИ– СОКРОВИЩЕ СИБИРИ (К.А. Эльман)	181
ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ АНОМАЛЬНОЙ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА (С.Ф. Урманчеев, А.Д. Низамова, А.А. Мухутдинова)	183
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ (М.С. Сидибе)	185

УДК 54.148+544.77.03

**РАЗВИТИЕ ТВОРЧЕСКОГО НАСЛЕДИЯ ПРОФЕССОРА СЮНЯЕВА
ЗАГИДУЛЛЫ ИСХАКОВИЧА В ОБЛАСТИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ**

«Дорогу осилит идущий»
Сенека

Р.З.Сафиева

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Научно-техническое мероприятие в формате круглого стола «Углеродные материалы», регулярно проводимое в рамках Российского нефтегазохимического форума, недавно трансформировалось в конференцию и обрело собственное название – Сюняевские чтения. Доклады спикеров 2025 г. представлены в обзорной статье (1, с. 49).

Методы. Проведен ретроспективный анализ прошедших событий. На старте II Всероссийской конференции по углеродным материалам “Сюняевские чтения” напомним, в первую очередь, ее молодым участникам, что профессор Загидулла Исхакович Сюняев (1929–2001) — основатель двух научно-педагогических школ (НПШ), объединенных генеральной идеей изучения свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) как объектов коллоидной химии: «Получение и применение высококачественного технического углерода различного назначения» (на базе УГНТУ, ранее Уфимского нефтяного института) и «Физико-химические основы и технология переработки нефтяных дисперсных систем» (на базе РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина). Биографические моменты отражены в видеоролике из серии «Губкинские Династии. Семья Сюняевых» (2) и книге воспоминаний его учеников, близких и родных (3, с. 162), в карьерном плане З.И.Сюняев прошел путь от инженера НПЗ через все ступеньки вузовской научной и административной карьеры – от профессора, заведующего кафедрой до ректора вуза (УНИ). Знаковые события организационного и научного характера, связанные с его именем, имели долговременные последствия для современных направлений развития научных знаний в области НДС. По аналогии с техническими мастерским Императорского Московского Технического училища (ИМТУ, ныне МГТУ имени Н.Э. Баумана (4, с. 71)) метод проектного обучения (так называемый «русский метод обучения») был реализован на базе созданного по инициативе З.И. Сюняева опытно-исследовательского цеха (ОИЦ НУНПЗ) и Студенческого научно-исследовательского института (СтудНИИ УНИ): некоторые технологические процессы нефтепереработки и получения новых нефтепродуктов усилиями студенческих команд, выполнявших научно-исследовательскую работу под руководством наставников, прошли проверку от лабораторной стадии до промышленной реализации согласно современным требованиям к стартапам по уровням готовности/зрелости технологий (УГТ).

Единомышленники З.И.Сюняева – вузовские ученые того времени, на первый взгляд, работающие в различных областях: нефтедобычи (В.В. Девликамов, И.Л. Мархасин и др.) и нефтепереработки (О.И. Рогачева, П.Л.Ольхов, Л.В. Долматов, Р.Н.Гимаев, С.А. Ахметов и др.) постепенно приходили к выводу, что схожие по природе явления в нефтях/нефтесодержащих пластах и нефтяных остатках (аномалии реологических свойств, смачивание, адсорбция смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) на межфазных поверхностях раздела фаз, электрофорез/электроосмос, кинетическая/агрегативная устойчивость нефтяных систем при соответствующих условиях и др.), можно объяснить с позиций физической и коллоидной химии. Нелинейные эффекты, характеризующие свойства нефтяных дисперсий в процессах добычи, транспорта и переработки нефти, а также применения нефтепродуктов, обусловлены такой особенностью дисперсной фазы САВ как растворимость в переменной по составу углеводородной многокомпонентной дисперсионной среде с соответствующим проявлением размерных эффектов, характерных для высокодисперсных частиц, получивших название *сложные структурные единицы*. Поворотным закономерным событием стала Всесоюзная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике под руководством академика АН СССР П.А. Ребиндера, прошедшая в 1971 году на базе УНИ. Именно там был принят предложенный проф. З.И. Сюняевым, термин НДС, который подчеркнул особое положение нефтей и их производных в ряду других объектов коллоидной химии, вскоре была издана высокоцитируемая книга с одноименным названием (5, с. 224). Представления о нефтях и нефтяных остатках как НДС легли в основу разработки технологий получения серии низко- и высокотемпературных нефтепродуктов, инновационных для своего времени (1970–1990-е гг.): судовых топлив, профилактических средств, осевых масел, а также коксов, пеков, углеродных волокон.

Результаты. Проведенный анализ современной картины представлений о нефтяных системах позволяет выделить три подхода к их исследованию (6, с. 2), каждый из которых хронологически предшествует предыдущему, постоянно углубляясь за счет непрерывного развития междисциплинарного знания и появления новой инструментальной техники (табл. 1). Так аналитический подход, изначально доминирующий в характеризации состава нефтей и их производных, с появлением в 21 веке метода масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье, способствовавшего развитию петролеомии, становится источником уникальных исходных данных для развития хеометрики и петроинформатики в рамках информационного подхода. Коллоидно-химический подход позволяет установить в нефтяных системах параметры: фазовых превращений, реологического поведения, межфазных и поверхностных свойств, устойчивости и др., что также необходимо для математического и численного моделирования технологических процессов добычи, транспорта и переработки нефти. Информационный подход базируется на достижениях аналитического и коллоидно-химического подходов, что наиболее важно для мониторинга качества сырьевых и продуктовых потоков на

НПЗ (7, с. 183-188) и создания информационной базы российских нефтей. В отношении углеродных материалов есть перспективные наработки по организации экспресс- контроля их качества спектральными методами (8, с. 60; 9, с. 36; 10).

Таблица. 1

Характеризация основных подходов к исследованию нефтяных систем

Период	Подход	Главные черты
1837 г. по наст. вр.	Аналитический	- состав нефти, идентификация компонентов нефти - «отпечатки пальцев» (fingerprinting) - модели средних молекул САВ и нефтей - синтез модельных высокомолекулярных соединений – аналогов ВМС нефти - теория растворимости - петролеомика, формирование массива референтных данных - развитие индустрии аналитических датчиков и промышленной аналитической химии
Вторая половина 20 века по наст. вр.	Коллоидно-химический	- термодинамические принципы образования НДС - исследование нано- и микроструктуры НДС - фрактальная теория - фазовые переходы в НДС - размерные эффекты, нанотехнологии - регулирование свойств НДС внешними воздействиями
1980 по наст. вр.	Информационный (хеометрический)	- формирование массива косвенных (спектральных, хроматографических) данных - предиктивная аналитика, петроинформатика - многомерный анализ данных (МАД) - интернет вещей (IoT)

Взаимосвязь свойств асфальтеносодержащих нанодисперсий в растворах/расплавах полимеров и получаемых из них различными путями (механическим перемешиванием (11), экструзией, электроспиннингом, литьем и др.) углеродсодержащих полимерных композиций позволяет создавать современные углеродные композиционные и конструкционные материалы в виде волокон и пленок на основе полимеров и биополимеров, включающих углеродные компоненты различного происхождения (асфальтены, сажа, фуллереновая чернь и др.). Перспективно применение асфальтенов при создании микрокапсул и пленок на основе полимеров, содержащих фазово-переходные материалы, а также в качестве прекурсоров при получении углеродных волокон. В этой связи возникает задача контроля качества извлекаемых асфальтенов из нефтяных остатков различного происхождения – одна из задач, которая ранее не стояла на повестке дня, но теперь ждет своего решения для перехода от лабораторных исследований УГТ (1-3) к технологии УГТ (6-9).

Заключение. Краткий анализ влияния деятельности проф. З.И. Сюняева на дальнейшее развитие научных знаний в области НДС представлен с позиций

его постоянного соавтора, опыт/вклад зарубежных и других российских авторов практически не представлены – это предмет отдельного рассмотрения вне рамок данной статьи.

Список литературы

1. Сафиева Р.З. Сюняевские чтения. Мир нефтепродуктов, № 2. 2026. с.49-53.
2. Веб-источник <https://yandex.ru/video/touch/preview/17940157190553487947> (Дата обращения 18.05.2026)
3. Прикосновение, под ред. А.И.Владимирова, Составители: Р.З.Сафиева и Р.З. Сюняев. Москва, Интерконтакт Наука, 2005, 162 с.
4. Боровков А. И. «Русский метод подготовки инженеров» - основа CDIO? / А. И. Боровков, П. И. Романов // Материалы конференций ГНИИ «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 26–30 октября 2017 года. – С. 71-75.
5. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р.З.Сюняев. – Москва : Издательство Химия, 1990. – 226 с.
6. Сафиева, Р. З. Системный анализ развития представлений о нефтяных системах: от химии нефти к петроинформатике / Р. З. Сафиева, В. Д. Мишин // Петролеомика. – 2021. – Т. 1, № 1. – С. 2-18.
7. Balabin, R. M. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction / R. M. Balabin, R. Z. Safieva, E. I. Lomakina // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2007. – Vol. 88, No. 2. – P. 183-188. – DOI 10.1016/j.chemolab.2007.04.006.
8. Chen K. et al. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes //Fuel.2019. Т. 246. С. 60-68.
9. Применение электронной феноменологической спектроскопии как экспресс метода исследования свойств сырья для получения многофункциональных углеродных материалов / М. Ю. Доломатов и др. // Химия и технология топлив и масел. 2025.№ 2(648). С. 36-40.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025693471 Российская Федерация. Программа для определения степени анизотропии углеродных материалов по цифровым фотоизображениям : заявл. 19.11.2025 : опубл. 28.11.2025 / М. Ю. Доломатов, Д. А. Левашов, В. П. Запорин; заявитель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».
11. Патент № 2726356 С1 Российская Федерация, МПК C08J 3/20, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Способ получения полимерного нанокompозита с наполнителем из асфальтенов : № 2019135025 : заявл. 31.10.2019 : опубл. 13.07.2020 / С. О. Ильин, В. Я. Игнатенко, А. В. Костюк [и др.] ; заявитель ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН. 11.2025 : опубл. 28.11.2025

НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФИЗИКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ХАОСОМ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

М.Ю. Доломатов

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г. Уфа.

В развиваемой мною в последние годы теории многокомпонентных систем с хаосом химического состава (МСХС) (1-6) хаос рассматривается как мера разнообразия барионной материи. Согласно теории, различаются несколько видов хаоса:

Молекулярный хаос обусловленным разнообразием кинетических энергий движения молекул. Этот хаос отражает закон распределения по скоростям Максвелла-Больцмана и аналогичные распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна (для частиц с целым спином). Статистическая физика рассматривает законы этого вида хаоса.

Хаос структур вещества (разнообразие структур) имеют один и тот же качественный и количественный состав, но разные структуры (хаос изомеров).

В полимерах реализуется не только структурный хаос, но и хаос в распределении молекулярных масс (разнообразие масс), близких по качественному составу компонентов. Так, в образце полиэтилена могут присутствовать компоненты с массой от 1000 а.е.м до 10^6 а.е.м. Это распределение масс передается соответствующими функциями молекулярно-массового распределения. Как частный случай можно выделить изотопный хаос (изотопное разнообразие), при котором в молекулах с одним и тем же качественным и количественным составом имеется разный изотопный состав.

Наконец существуют еще один вид хаоса, характеризующий разнообразие качественного и количественного состава молекул. Согласно развиваемой теории, всё вещество, в большей или меньшей степени, обладают химическим хаосом- случайным распределением разных по химической природе компонентов.

По представлениям автора любое, даже сверхчистое вещество относится к многокомпонентным системам с хаосом химического состава (МСХС), компоненты которых распределяется по закону случая. Химически чистое вещество рассматривается как многокомпонентная система в виде суммы подсистем доминирующего компонента и стохастической подсистемы компонентов- примесей. Кроме того, существуют системы с сильным хаосом химического состава.

К органическим МСХС с сильным хаосом состава относятся нефти, нефтяные дисперсные системы, геохимические, биогеохимические объекты гуминовые вещества, каустобиолиты, торфы, гуминовые вещества, пелоиды, природные газы, вулканогенные системы, газоконденсаты, асфальты, продукты метаболизма живого вещества и др. Техногенные МСХС близки по

своим статистическим свойствам к природным. К техногенным системам принадлежат: нефтепродукты и фракции нефтей, продукты переработки твердого топлива, техногенные углеводородные газы, углеводородные масла и топлива, асфальтены и смолы, продукты полимеризации многокомпонентных мономерных и олигомерных систем, полимерные смеси, продукты термо- или фотодеструкции органических веществ и т.д. Показано, что к МСХС относятся вещества межзвездных газопылевых туманностей, органика метеоритов и космической пыли. МСХС является неотъемлемой частью космической и земной материи, абиогенного и биогенного происхождения.

Дело в том, что современные методы физики и химии базируются на выделении ингредиентов и фракций, при этом часто игнорируется коллективный статистический характер процессов и единство взаимодействия компонентов в таких сложных системах. Соответственно, понятия из физико-химии простых веществ и растворов механически переносятся на сложные системы, что приводит к искаженным представлениям о сущности явлений и сложных технологических процессов.

Показаны общие свойства и особенности ряда природных и техногенных МСХС, предпринята попытка найти общие аналогии в поведении таких систем на Земле, в технологии и Космосе. Здесь я перечислю Необычные эффекты в физике углеводородных дисперсных систем с хаосом химического состава:

1. Для МСХС характерны бернуллиевские распределения состава по термодинамическим потенциалам, в частности свободной энергии. Существуют иерархические ряды (ансамбли) распределений термодинамических потенциалов, в частности распределение по свободной энергии Гиббса и связанных с этими величинами свойств, вид этих распределений зависимости от вероятности различия компонентов. В частности, следствием является нормальное распределение компонентно-фракционного состава нефтей и других углеводородных систем по температурам кипения. В результате имитационного моделирования МСХС методом Монте-Карло нами установлено, что нормальное (Гауссовское) распределение свойств по термодинамическим потенциалам возникает при вероятности различия компонентов в интервале от 0.2 до 0.8.

2. Следствием закона распределения состава является метастабильность, самовоспроизводимость и расширенный спектр времен релаксаций. Устойчивость и самовоспроизводимость означает, что вид распределения не изменяется при дроблении и фракционировании системы.

3. В теории предполагается, что источником возникновения и эволюции систем с хаосом химического состава является рост энтропии разнообразия компонентов в квазиизолированной системе. Любое вещество стремится к максимуму энтропии разнообразия компонентов.

4. Особая энтропия. Попробуем уточнить, в чем заключаются термодинамические причины возникновения различия компонентов. В изолированной системе для энтропии справедливо уравнение Больцмана

$$S_p = k \ln W, \quad (3)$$

где S_p - энтропия; k - постоянная Больцмана; W - число микросостояний, в которых может находиться система.

Если рассматривать ансамбль свободных энергий многокомпонентное вещество как изолированную энергетическую макросистему, и свободную энергию каждого ее компонента (индивидуального вещества) как некоторое микросостояние, тогда согласно второму закону термодинамики число микросостояний в изолированной системе должно самопроизвольно увеличиваться $\Delta S_p \geq 0$. В макросистемах существует процесс самопроизвольного роста энтропии.

Следствия:

В природе исключено существование индивидуальных веществ, чистотой 100%. Каждое вещество является системой, более-менее близких или различных по природе, компонентов.

В синтетической химии и технологии отсутствуют процессы с выходом продуктов равным единице.

При деструктивных процессах рост энтропии вызывает образование многокомпонентных фракций с нормальным распределением состава.

5. МСХС обладают детерминированным хаосом, когда средние значения и дисперсии функций распределения состава закономерно (чаще всего линейно) изменяются с ростом температуры и во времени. Следствием этого является то, что каждое вещество сохраняет информацию о всех природных и технических средах, в которых находится, и о физико-химических процессах, в которых оно участвует.

6. Согласно теории, фазовые переходы в МСХС характеризуются пересечением в пространстве и времени. Один фазовый переход запаздывает, то есть не успевает окончиться, как начинается другой. Отсюда следует эффект – пространственно-временного пересечения фазовых переходов. Например, одни компоненты перешли в твердое состояние, а другие еще в существуют в жидком и газообразном или процесс стеклования еще не закончился, а начался переход в вязко-текучее состояние компонентов другой части системы.

7. В МСХС существует подсистема частиц с полуцелым спином (подсистема фермионов -свободные радикалы и ион-радикалы) и подсистема бозонов-частиц с целым спином (молекулы). Изменение соотношения этих подсистем с температурой, давлением и др. определяет сопряженные фазовые переходы «диэлектрик–полупроводник», «диамагнетик–парамагнетик» и «твердая фаза-жидкость» в нефтяных дисперсных системах. Из этих свойств фазовых переходов следует полиморфность органических и неорганических МСХС, то есть их значительное структурное разнообразие.

8. Выделены особенности макрокинетики химических процессов в МСХС

Согласно развиваемой теории, кинетика процессов в МСХС имеет свои особенности: в этих системах целесообразно рассматривать не отдельные реакции, а химический процесс из множества реакций с участием

разнообразных компонентов. При этом основной закон химической кинетики - закон действующих масс, не выполняются в МСХС, вследствие нарушения закона постоянства состава.

Математическое моделирование показывает, что в общем случае химические процессы с участием МСХС являются коллективными, неэргодическими и нестационарными, но возможны стационарные варианты. Стационарные процессы подчиняются кинетическим законам, аналогам кинетики реакций первого порядка. Нестационарные процессы в которых константа скорости изменяется во времени подчиняются законам типа Авраами, с степенным показателем при времени.

9. На примере термоллиза углеводородных систем и нефтей показано, что кинетика выхода газообразных продуктов термоллиза лучше описываются моделями стационарной кинетики, а выход остатков и дистиллятов моделями нестационарной кинетики. Из распределения потенциала Гиббса стохастической многокомпонентной системы следует, что в химических процессах косвенно участвуют все, даже самые химически инертные компоненты, так как они влияют на распределение общего потенциала и являются своеобразным ускорителем (катализаторами) или, наоборот, ингибиторами, которые замедляют процесс. Это означает, что все активные и инертные компоненты осуществляют коллективное воздействие на реагирующую систему. Таким образом, в многокомпонентных природных и технических средах невозможное с точки зрения классической термодинамики становится возможным. Такое явление присуще не только системам с сильным хаосом состава. В дальтонидах примеси также влияют на химические реакции и свойства, например, высокочистое железо обладает повышенной инертностью к кислороду и кислотам, по сравнению с обычным. В нефтехимии известно, что процесс пиролиза углеводородов и их смесей ускоряется водяных паром, который не вступает в реакции.

Список источников

1. Доломатов М. Ю. Фрагменты теории реального вещества (от углеводородных систем к галактикам). – Издание 2-е переработанное. Москва: ООО «Издательский дом Недра», 2025 – 360с.
2. Доломатов М.Ю. Фрагменты теории реального вещества. От углеводородных систем к галактикам. – М.: Химия, 2005. – 208 с.
3. Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных систем. Часть 1. Физико-химическая теория сложных органических и нефтехимических систем. Уфа: Ин-т проблем нефтепереработки и нефтехимии АН РБ, Уфимск. технол. ин-т сервиса. 2000. 124с.
4. Доломатов М.Ю. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем. Перспективы практического использования. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1991. 72с.
5. Доломатов М.Ю. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1990, т. 35. – № 5, с. 632-638.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Л.А. Храмцова ¹, О.М. Судакова ², А.А. Корнилова ²,
А.Г. Мустафин ^{1,2}, Р.Н. Галиахметов ²

¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа

²Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

Введение: При рассмотрении физико-химических явлений, протекающих при переработке нефти, З.И. Сюняев ввел такой известный термин, как «Сложные структурные единицы» (ССЕ), основываясь на учениях П.А. Ребиндера и др. основоположников физической и коллоидной химии. Данная гипотеза могла объяснить многие процессы, протекающие при переработке нефти, и служила основой развития этой отрасли. Им и его учениками рассматривались различные добавки, в том числе и металлоорганические соединения, для повышения эффективности нефтепереработки. Разрушение коллоидных структур (ССЕ) нефти лежали в основе многих процессов нефтяной промышленности.

Присутствие гетероатомных соединений (в основном серы и азота) является одной из основных проблем при переработке нефти. Эти соединения являются ядами катализаторов (каталитического крекинга, риформинга и др.), и также их присутствие представляет опасность для окружающей среды, поскольку при применении в качестве топлива продуктов переработки нефти образуют токсичные соединения. В связи с чем были разработаны процессы гидроочистки, гидрокрекинга. Несмотря на изученность процессов переработки нефти, проблема переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков остается, поскольку они отличаются большим содержанием серы.

Методы: В ходе наших исследований, посвященных процессам переработки тяжелых нефтей, нефтяных остатков, а также полимерных отходов, установлено каталитическое действие металлоорганических соединений. Было доказано образование наночастиц металлов и их окислов, сульфидов, а также серы при термическом распаде металлоорганических соединений в среде углеводородов нефти и нефтяных остатков в виде ультрадисперсных суспензий (1-2, с.275-281). Последующие исследования показали, что при деструкции углеводородов в присутствии 2-никеля, кроме наночастиц никеля образуются углеродные нанотрубки (3). Образование углеродных нанотрубок происходит именно на поверхности наночастиц металлов. Рентгенограммы образцов нанотрубок (рисунок 1) доказывают это.

Для изучения формальной кинетики процессов, протекающих в среде углеводородов нефти в присутствии прекурсоров таких каталитических систем, наиболее удобным способом исследований является методы ТГА/ДТА (4. С.179).

Результаты: Результаты таких исследований могут быть использованы при кинетическом моделировании термохимических процессов.

Заключение: Необходимо отметить, что такой метод весьма полезен и при добавлении различных компонентов в нефть, для разрушения коллоидных структур (ССЕ) нефти.

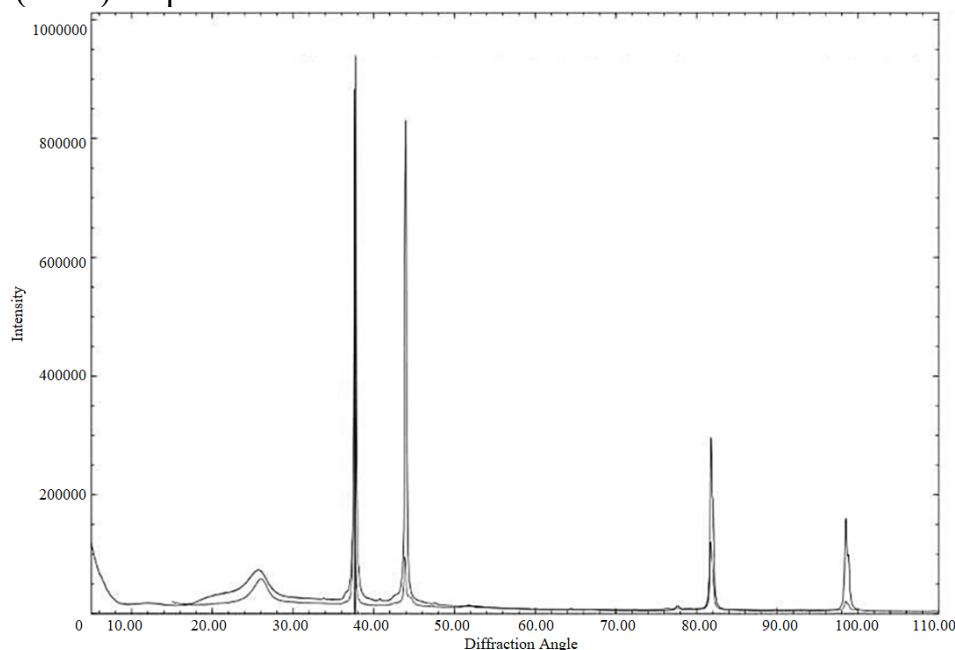


Рисунок 1. Результаты рентгенофазного анализа образцов углеродной нанотрубки производства LG Chem (Республики Корея) LUCAN CP1001M и кубового остатка разгонки нефти в присутствии катализаторов, образующихся при разложении прекурсора- 2ЭГН.

Список литературы

1. Галияхметов Р.Н., Мустафин А.Г. Применение органической соли для увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья и способ увеличения глубины переработки углеводородсодержащего сырья. Патент РФ №2472842. / Б.И.- 2013.- №2.
2. Мустафин И.А., Абдуллин М.Ф., Судакова О.М. [и др.] Деструктивное превращение газойля в присутствии наноразмерного катализатора на основе никеля // Нефтехимия. 2018. Т. 58, № 3. С. 275-281.
3. Mustafin I.A., Akhmetov A.F., Salikhov R.B., Mullagaliev I.A., Salikhov T.R., Galiakhmetov R.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Mustafin A.G. Nanofibrous carbon (multi-wall carbon nanotubes): synthesis and electrochemical studies by using field-effect transistor setup. *Chimica technica*. Том: 11, № 4, 2024, P. 202411421.
4. Корнилова А.А., Мустафина С.И., Гиззатова Э.Р., Мустафин А.Г., Галияхметов Р.Н. Моделирование процесса деструкции твердopлавкого парафина // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VIII Всероссийской молодежной конференции, г. Уфа, 2024. С. 179.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Н.А. Пивоварова

ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет,
г. Астрахань

Введение: Согласно теории нефтяных дисперсных систем З.И. Сюняева переход из одной фазы в другую осуществляется через стадию дисперсного состояния, а в качестве структурного элемента нефтяной дисперсной системы принимается сложная структурная единица (ССЕ). Её геометрические размеры и, соответственно, физико-химические и технологические свойства всей нефтяной дисперсной системы (НДС) под влиянием внешних воздействий изменяются экстремально (1, с. 95-108). Квалифицированная переработка углеводородного сырья основана на управлении дисперсностью нефтяной системы путём воздействием на ССЕ.

Методы: НДС являются сложным объектом изучения, т.к. они являются мультидисперсными (присутствие более двух фаз в разном агрегатном состоянии), полидисперсными (размеры ССЕ могут отличаться многократно, образуя многоуровневые структуры), а в состав дисперсной фазы могут входить десятки и сотни различных соединений. Причём значительная часть молекул как углеводородов, так и металлоорганических соединений обладает парамагнитными свойствами. Поэтому для исследования состава и свойств ССЕ применяют целый арсенал методов, описанный в (2, с. 33-41).

Для анализа структурно-группового состава дисперсной фазы используют методы протонного магнитного резонанса, и криоскопии, хромато-масс спектрометрии. Состав оболочек ССЕ исследуют с помощью радиоактивных меток, динамического светорассеяния, оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Парамагнетизм измеряли методом ЭПР-спектрометрии. Определение среднего размера ССЕ проводят методом турбидиметрии на электрофотокolorиметре.

Результаты: На основании анализа литературных данных, результатов собственных исследований, на базе теории нефтяных дисперсных систем предложена трёхкомпонентная модель ССЕ НДС, состоящих из жидкой, твёрдой или газообразной дисперсной фазы. В такой НДС размер дисперсной фазы глобулы воды, механических примесей или пузырьков газа может на порядки превышать размеры ССЕ органической части НДС. Эта углеводородная органическая часть НДС имеет в составе ССЕ ядро, состоящее из наиболее тяжелых молекул, например, асфальтенов, которые на основании спин-спинового притяжения окружены оболочками молекул в соответствии с потенциалом обменных взаимодействий. Однако их размеры по сравнению с неорганической фазой настолько малы, что можно рассматривать их как

дисперсионную среду для этой фазы. При этом часть молекул из этой среды с наиболее сильными свойствами ПАВ, как например, асфальтены, достигает поверхности раздела фаз и концентрируется на ней, создавая первый слой. В свою очередь, эти молекулы притягивают из дисперсионной среды в соответствии с потенциалом парных обменных взаимодействий ещё один условный слой. На рисунке 1 показана трёхкомпонентная модель ССЕ, состоящая из ядра (на примере глобулы воды) и двойного межфазного слоя в дисперсионной нефтяной среде.

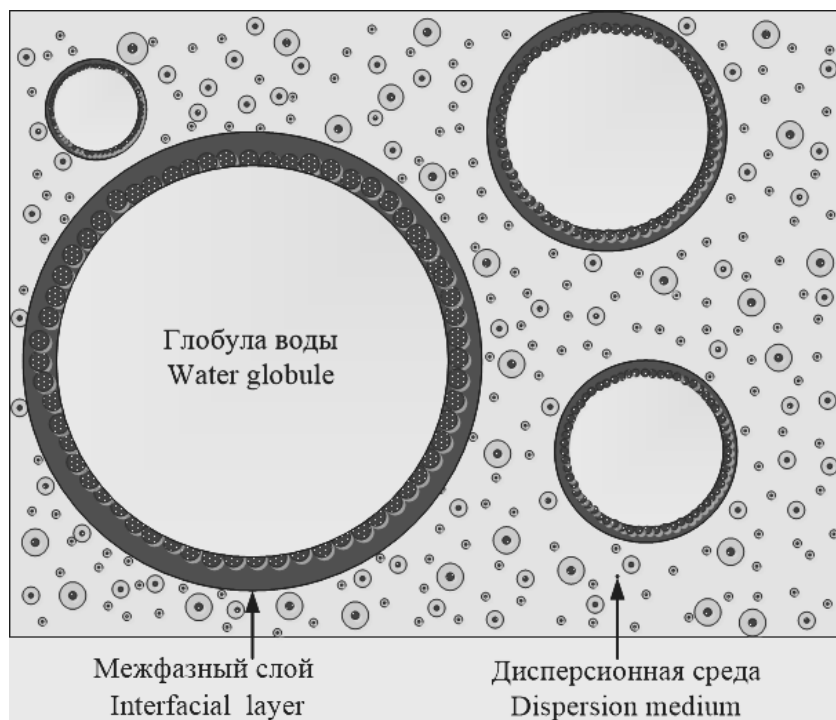


Рисунок 1 – Трёхкомпонентная модель ССЕ на примере глобулы воды

Трёхкомпонентную модель ССЕ можно аналогичным образом применить и к НДС, содержащим механические примеси, а также к НДС, содержащим газовую фазу в виде пузырьков. Следует отметить, что нефтяная дисперсионная среда также неоднородна, хотя её дисперсность очень высока. Это означает, что любое внешнее воздействие будет оказывать влияние на дисперсную фазу на обоих уровнях, вызывая перераспределение компонентов между фазами и изменяя свойства всей системы в целом.

Заключение: Предложенная трёхкомпонентная модель ССЕ мультидисперсных и полидисперсных НДС, состоящих из жидкой дисперсионной среды из жидкой, твёрдой или газообразной дисперсной фазы, позволяет понять процессы, происходящие в таких системах при внешних воздействиях и управлять дисперсностью системы в целом.

Список литературы

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
2. Пивоварова Н. А. Особенности нефтяных дисперсных систем и изменение их свойств при низкоэнергетических волновых воздействиях // Тонкие химические технологии. 2026. Т. 21, № 1. С. 30-50.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ

В.Э. Мордухович, В.В. Авдин.

ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (НИУ),
г. Челябинск.

Силицированный графит – графит, пропитанный расплавом кремния, является модифицированным видом конструкционного графита (1).

Все марки конструкционного графита изготавливались на основе специального кокса марки КНПС, полученного коксованием в кубах смолы пиролиза. Закрытие кубового производства кокса в России привело фактически к сырьевому «голоду» производство конструкционных марок графита. Частично решить данную проблему позволила замена кокса марки КНПС малосернистым пековым коксом. В работах (2, 3) показана возможность применения пекового кокса при производстве конструкционных марок графита, а также описаны факторы, влияющие на получение пекового кокса как изотропной, так и анизотропной структуры. Однако анализ рынка пекового кокса в РФ показывает тенденцию к снижению производства данного вида продукции. Соответственно, проблема поиска оптимальных решений получения сырья для производства конструкционных марок графита остается актуальной.

В работе исследовалась возможность получения изотропного кокса путем введения в сырье для коксования твердофазных полимерных материалов. В качестве основного сырья был взят среднетемпературный пек (СТП) с температурой размягчения 71 °С. Полимерным наполнителем послужили обрезки упаковочной тары из пенополистирола (ППС). Наполнитель измельчали до фракции менее 1 мм и вводили в пробу пека в количестве 10 %, 15 %, 20 %. Для сравнения коксовали высокотемпературный пек (ВТП) с температурой размягчения 120 °С без наполнителя. Коксование проводилось в муфельной печи при температуре 550 °С с изотермической выдержкой при заданной температуре в течение 3 часов. Охлаждение образцов осуществлялось совместно с печью. После полученные образцы подвергались прокаливанию при 900 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением вместе с печью. Оценивался выход полукокса, коэффициент анизотропии на фракции (-2 +1) и истираемость образцов по выходу зерна выше 1 мм. (Таблица 1). Также был исследован процесс коксования методом термогравиметрии, по результатам которого установлено, что с введением добавки из пенполистирола температура начала мезофазных превращений смещается в область низких температур. (Таблица 2). По результатам исследования наиболее перспективной является добавка 10% ППС, которая позволяет получить более прочный кокс.

Таблица 1

Результаты исследования образцов кокса

Наименование показателей	ВТП	Пек + 10 % ППС	Пек + 15 % ППС	Пек + 20 % ППС
Температура размягчения, °С	120	71	71	71
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	39,0	27,0	27,0	27,0
Выход летучих веществ, %	41,0	59,0	59,0	59,0
Зольность, %	0,30	0,30	0,30	0,30
Массовая доля серы, %	0,33	0,32	0,32	0,32
Выход кокса	60,6	57,7	62,5	51,4
Истираемость (выход фракции выше 1 мм, %)	98,10	99,58	84,59	87,06
Коэффициент анизометрии частиц (1–2 мм) кокса:	1,65	1,27	1,26	1,27

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа

Проба	Тип реакции по тепловому эффекту	Температура распада, °С	Температура образования мезофазы, °С	Температура образования твердой фазы, °С
ВТП	Эндотермическая	345	389	541
ВТП и 10% ППС	Эндотермическая	362	385	542
ВТП и 15% ППС	Эндотермическая	362	384	541,5
ВТП и 20% ППС	Эндотермическая	338	387	541,5

Список литературы

1. Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш. Особенности графитов для силицирования // Сборник тезисов докладов X Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»/М., Троицк, 2016. – С. 285-286.
2. Шеррюбле, В.Г. Пековый кокс в углеродной промышленности / В.Г. Шеррюбле, А.Н. Селезнев. – Челябинск: Издатель Татьяна Лурье, 2003. – 296 с.
3. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

THERMODYNAMIC MODELING OF DISTRIBUTION FOR CARBON MOLECULAR CHEMICAL COMPOUNDS IN THE INTERSTELLAR MEDIUM

S. Foroutan G.¹, M. Yu. Dolomatov²

Laboratory of Carbon Technology and Spectroscopy, Intern¹ and Professor² of Ufa State Petroleum Technological University, Ufa^{1,2}

Introduction: The cycle of stellar formation starts when a large interstellar cloud collapses due to the influence of high temperatures and gravitation force [1, p. 76; 2, p. 488]. In the previous works [3, p. 36–40; 4, p. 97–120], was shown that the equilibrium distribution of molecular compounds relative to the law of Gauss distribution on enthalpy and free energy. In the research [5, p. 124] was shown that this type of distribution observation for all the multicomponent system with chaos of chemical compounds (MSCC). The MSCC thermodynamics suggests that the normal composition distribution law by free energies should be observed by equation 1:

$$F(p_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta F - \Delta\bar{F}}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2\right] \quad (1)$$

Where p_i is the probability of existing molecules in MSCC with the defined free energy (Helmholtz energy), σ^2 is free energy dispersion, ΔF states for free energy (Helmholtz energy) of i^{th} compound and $\Delta\bar{F}$ shows the average value of free energies for all of molecular compounds. Also, in accordance with the MSCC thermodynamics there should be similar organic substances distribution by the standard enthalpy of formation (equation 2):

$$F(p_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta H - \Delta\bar{H}}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2\right] \quad (2)$$

Where p_i stands for the probability of existing molecules in MSCC with the defined standard enthalpy of formation, σ^2 is enthalpy dispersion, ΔH states standard enthalpy of formation of i^{th} compound and $\Delta\bar{H}$ shows the average value of all molecular compounds' standard enthalpy of formation.

In the difference of previous researches, we did thermodynamic calculations, including enthalpy and Gibbs free energy with group contribution method Constantinou-Gani over the temperature range of 10–1200 K, because these temperatures' conditions can explain molecular structure of compounds. Moreover, it was researched the changes of parameters of Gauss distribution in the presented intervals of temperature. It is suggested that in these conditions, interstellar medium have thermodynamic equilibrium. It is possible because molecular structures is forming in the different conditions and different galactic interstellar systems. The aim of this work to show the possibility of presence of determination of molecular chaos of interstellar medium.

Methodology: Twenty two carbon molecular chemical compounds were considered, which were observed with the method of radio-astronomy (table 1).

Table 1

List of some selected interstellar carbon compounds

C ₆ H Hexatriynyl	CH ₃ C ₂ H Prop-1-yne	CH ₃ CHO Acetaldehyde	CH ₃ COOH Acetic acid	HCOOCH ₃ Methyl formate	C ₆ H ₂ Hexatriyne
CH ₂ OHCHO Glycolaldehyde	CH ₂ CHCHO Acrolein	CH ₂ CCHCN But-3-yne nitrile	CH ₃ CH ₂ CN Propanenitrile	CH ₃ CH ₂ OH Ethanol	C ₃ H ₆ Propylene
C ₈ H Octatetraynyle	CH ₃ C ₄ H Crotonylene	(CH ₃) ₂ O Methoxymethane	(CH ₂ OH) ₂ Ethylene glycol	CH ₃ CH ₂ CHO Propanal	CH ₃ C ₆ H Methyltriacetylene
C ₂ H ₅ OCHO Ethyl formate	C ₆ H ₆ Benzene	C ₂ H ₅ OCH ₃ Ethyl methyl ether	n-C ₃ H ₇ CN Butanitrile		

The classical group contribution method of Constantinou-Gani was utilized in thermodynamic modeling. Equations 3 and 4 are the governed equations in thermodynamic modeling. This method is based on the effect of functional groups in the molecular structure of compounds for estimating the thermodynamic properties of the component (6, p. 1699–1700; 7, p. 157).

$$\Delta H_f^0(298.15K) = 10.835 + [\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j)] (kJ.mol^{-1}) \quad (3)$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = -14.83 + [\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j)] (kJ.mol^{-1}) \quad (4)$$

Parameters of Gauss distribution law were calculated with equations 5 and 6, including arithmetic mean and the variance of the variation series, respectively.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^m x_i w_i \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2 w_i \quad (6)$$

$$\text{Where, } w_i = \frac{n_i}{n}.$$

Results: Figures 1 and 2 show the obtained enthalpy and Gibbs free energy of studied interstellar components, respectively. The interstellar medium consists of atoms, molecules and is UV dominated. At low densities where visual extinction (A_V) is around $8 \times A_K$, if there is not sufficient collision between gas species and dust, gas species are not accumulated to form ice. By traveling deeper into the core of cloud, the densities increase and blocked the UV photons from penetrating into the core. Therefore, cloud (core) temperature drops to nearly 10 K. When a dense core collapses, it triggers a sharp increase in temperature and to form a protostar [8, p. 245–246]. That is why the maximum temperature of nearly 1200 K was considered in this study of thermodynamic modeling. Figures 3 and 4 show the deterministic and distribution characteristic, respectively, for enthalpies and Gibbs free energies of the whole system of carbon chemical compounds via temperatures of 10–1200 K with intervals of 100 K.

It was seen that but-3-enenitrile (CH₂CCHCN) showed the minimum and maximum enthalpy of -29.62 kJ/mol and 162.65 kJ/mol at 10 and 1200 K,

respectively. While, methyltriacetylene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$) had the maximum negative Gibbs energy ($-25.42 - -542.21$ kJ/mol) over the entire temperature range of 10–1200 K.

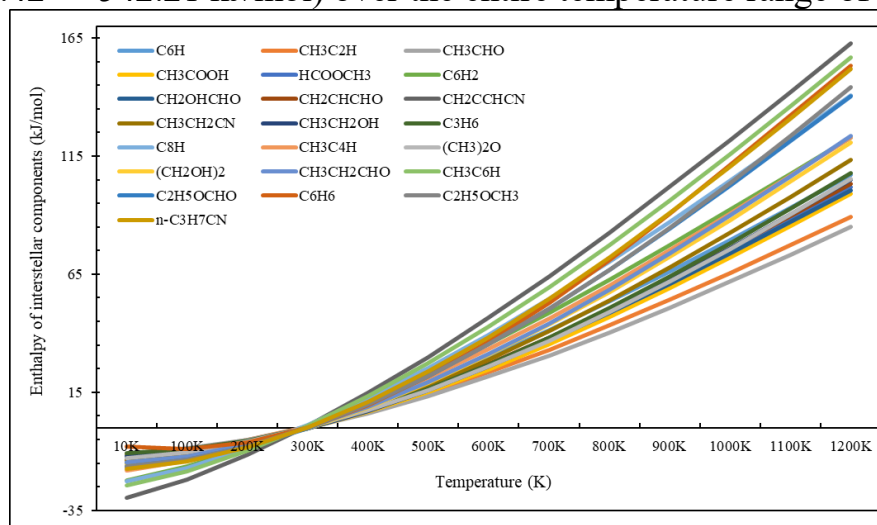


Figure 1. Enthalpy of carbon components of interstellar system for temperatures of 10–1200 K

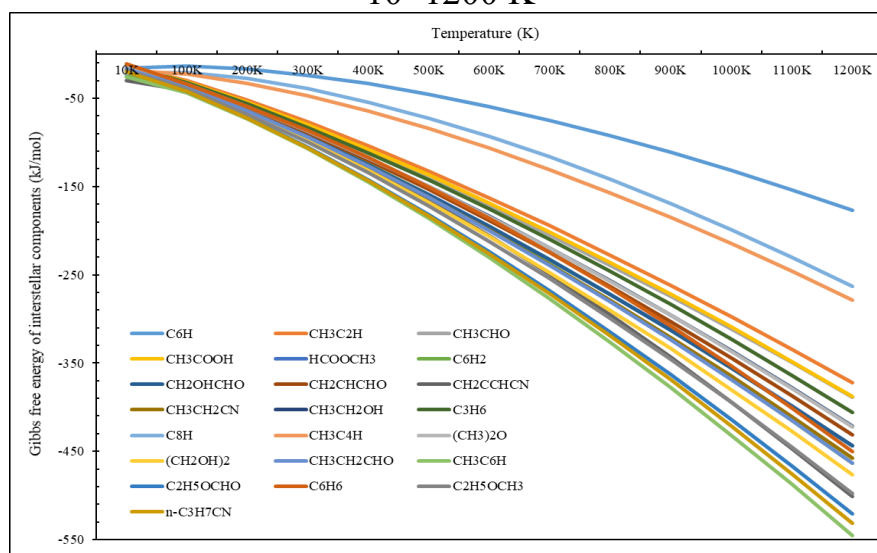


Figure 2. Gibbs free energy of carbon components of interstellar system for temperatures of 10–1200 K

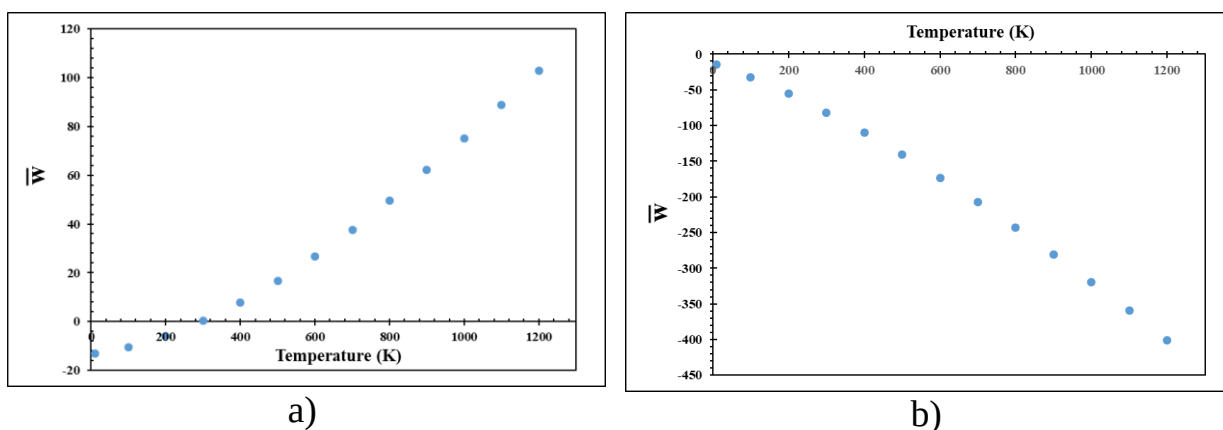


Figure 3. Deterministical chaos ($\bar{w}$) of interstellar carbon system based on average values of distribution for a) enthalpies and b) free energies via temperature intervals of 10–1200 K

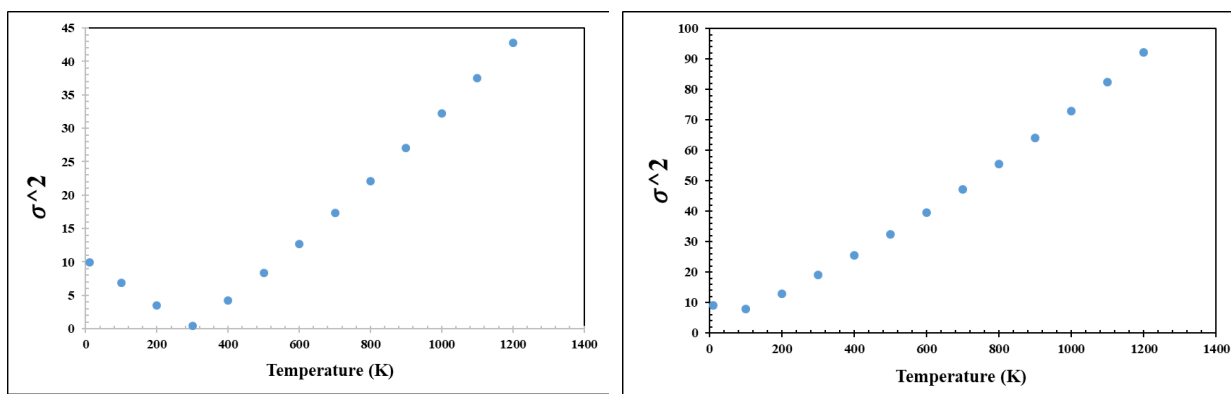


Figure 4. Deterministical chaos (σ^2) of interstellar carbon system based on dispersion values of distribution for a) enthalpies and b) free energies via temperature intervals of 10–1200 K

Conclusion: It was found that the studied real system of chemical compounds with a chaotic chemical composition exhibited precise deterministic behavior when evaluating the thermodynamic parameters of the system's enthalpy and free energy within the considered temperature range. This confirms the theory's findings on the deterministical of chemical chaos in matter.

Literature

1. Ward-Thompson D. Isolated Star Formation: From Cloud Formation to Core Collapse // *Science*. 2002. V. 295. P. 76–81.
2. Shu F.H. Self-similar collapse of isothermal spheres and star formation // *Astrophysical Journal*. 1977. V. 214. P. 488–497.
3. Dolomatov M.Yu., Zhuravleva N.A. The distribution of molecules in interstellar medium and cosmogenesis oil and biosystems. Russia, Ufa: Publishing House of INHP, 2013. 168 p.
4. Dolomatov M.Yu. Fragments of the theory of real substance. From hydrocarbonic systems to galaxies. 1st Ed. Russia, Moscow: Chimija, 2005. 208 p.
5. Dolomatov M.Yu. Fragments of the theory of real substance. From hydrocarbonic systems to galaxies. 2nd revised Ed. Russia, Moscow: Nedra Publishers LLC, 2025. 260 p.
6. Constantinou L. and Gani R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds // *AIChE Journal*. 1994. V. 40, P. 1697–1710.
7. Potrichi E., Voll F.A.P., Cabral V.F. Thermodynamic properties of formation estimated to biodiesel esters using Gaussian quantum chemistry software and group contribution method of Constantinou and Gani // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2019. V. 25(2). P. 153–162.
8. Cardelli, J.A., Clayton, G.C., Mathis, J.S. The relationship between infrared, optical, and ultraviolet extinction // *The Astrophysical Journal*. 1989. V. 345. P. 245–256.

УДК 665.7.033.28

**ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ
ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРИРОДЫ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ**

**Г.П. Каюкова^{1,2}, И.М. Рохас Родригес¹, И.П. Косачев²,
А.Н. Михайлова^{1,3}, А.В. Вахин¹, С.М. Петров⁴**

¹Институт геологии и нефтегазовых технологий К(П)ФУ, г. Казань

²ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

³НИУ ИТМО, г. Санкт-Петербург

⁴Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань

Введение: В связи с необходимостью вовлечения в добычу и переработку альтернативных источников углеводородного сырья - сверхвязких тяжелых нефтей и природных битумов все большую актуальность приобретают глубокие исследования, направленные на получение новых сведений о составе и свойствах их высокомолекулярных компонентов (1, с. 22; 2, с. 10-15; 3, с. 7972). Тяжелые нефти и природные битумы представляют собой нефтяные дисперсные системы (НДС), состоящие из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы, которой являются асфальтены или высокомолекулярные парафины (4, с. 98; 5, с. 45-73; 6, с. 1292; 7, с. 2170). Процессы структурообразования асфальтенов в зависимости от состава и природы нефти и от воздействия внешних факторов, например, температуры и давления, неоднозначны и не всегда предсказуемы, но, именно они, определяют свойства нефтяных дисперсных систем, такие как плотность, вязкость и устойчивость процессах добычи, транспорта и переработки нефти.

Цель работы – получение новых знаний о закономерностях и особенностях изменений фазового состава асфальтеновых компонентов тяжёлых высоковязких нефтей в зависимости от степени их природной преобразованности и условий формирования залежей.

Методы: Объектами исследований служили: образцы тяжелых сверхвязких нефтей Екатериновского, Ашальчинского и Олимпиадовского месторождений из отложений пермского возраста территории Татарстана [2]. Асфальтены осаждены из нефтей в 40-кратном количестве гексана по стандартной методике. Далее, из выделенных асфальтенов последовательной элюентной экстракцией гептаном и толуолом в аппарате Сокслета извлечены три основные фракции: гептановая, толуольная и нерастворимая в толуоле, по методике, описанной в работах (6, с. 1294; 8, с. 185). Фракции исследовали с применением комплекса физико-химических методов.

Результаты: Исходные нефти Екатериновского (тип Б¹), Ашальчинского (тип Б²) и Олимпиадовского (тип А¹) месторождений, на основании относительного распределения в их составе алканов нормального и изопреноидного строения относятся к различным химическим типам (2, с. 213). Нефти отличаются плотностью, вязкостью, компонентным и углеводородным составом, а также содержанием парафина и общей серы (таблица 1)

Таблица 1

Общая характеристика и компонентный состав тяжелых нефтей

Плотность г/см ³ , 20°С	Содержание парафина, %	S _{общ.} %	*Компонентный состав, %					Химический тип нефти
			УВ	СБ	ССБ	Σсмо л	Асф.	
Екатериновское месторождение, интервал отбора 315–325 м								
1.0174	1.40	4.86	48.5	18.9	16.2	35.1	16.4	Б ¹
Ашальчинское месторождение, интервал отбора 72–80 м								
0.9727	0.28	4.67	57.3	23.6	13.1 3	36.9	5.8	Б ²
Олимпиадовское месторождение, интервал отбора 128–228 м								
0.9508	22.15	2.56	64.0	15.9	15.4	31.3	4.7	А ¹

*УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные; Асф. – асфальтены.

Характерной особенностью состава екатериновской нефти типа Б¹ является отсутствие в ней н-алканов средних фракций и преобладание высокомолекулярных н-алканов состава С₂₈ и выше, а также относительно высокое содержание смол и асфальтенов, свидетельствующих о признаках биохимической деградации углеводородов в залежи. Олимпиадовская нефть типа А¹, отличается высоким содержанием парафина (22.15 против 1.40%), в ней более высокое содержание углеводородов и меньше смол и асфальтенов. Характер распределения н-алканов подобен их распределению в лёгких парафиновых нефтях Татарстана. Ашальчинская нефть типа Б² содержит мало парафинов (0.28%), в том числе, и н-алканов.

В работе (7, с. 2173) указано, что асфальтены состоят из двух основных фракций, содержащих неколлоидные и коллоидные асфальтены. Асфальтены неколлоидных гептановых фракций содержат больше водорода, серы, меньше азота, и металлов, и имеют более высокие значения Н/С_{ат}, по сравнению с толуольной коллоидной фракцией. В нерастворимой в толуоле фракции,

наименьшее содержание углерода, водорода и серы при значительном возрастании относительного содержания P, Si, Al и Fe - породообразующих минералов. Во фракциях асфальтенов выявлено присутствие редкоземельных элементов: La, Ba, As, Co, B, Pb, V, Ga, Mn, Ti, Cr, Ge, Ni, Mo, Zr, Cu, Zn, Cd (10, с. 48), наибольшее разнообразие и содержание которых в асфальтенах екатериновской тяжелой нефти. Независимо от типа исходных нефтей, наблюдается общая закономерность распределения в их составе серы и основных микроэлементов, ванадия и никеля.

Максимальное содержание серы характерно для гептановых фракций, состоящих, в основном, из спирто-бензольных смол и углеводородов (40–80%) и, в целом, характеризующихся наименьшей молекулярной массой (680–1020 m/z), определённой методом MALDI, по сравнению с исходными асфальтенами и их толуольными фракциями. Толуольные фракции представляют собой основную часть структуры асфальтенов (86.6–90.35%) и характеризуются наибольшей молекулярной массой (1825–1850 m/z). В толуольных фракциях в основном концентрируются микроэлементы V и Ni, которые в асфальтенах находятся в виде порфириновых комплексов. В этих фракциях также высокая концентрация серы и железа, которые, по-видимому, наряду с никелем и ванадием, играют важную роль в образовании надмолекулярных структур асфальтенов. Установлено, чем больше содержание серы в исследованных фракциях асфальтенов, тем меньше в них содержание железа. Наблюдается также высокая корреляционная связь между содержанием ванадия и никеля.

В ЭПР спектрах от толуольной фракций до нерастворимой, прослеживается тенденция увеличения концентрации свободных радикалов, что приводит к более высоким значениям показателя R^*/V^{+4} . Аномально высокая концентрация R^* в нерастворимой фракции асфальтенов екатериновской нефти, что подтверждает наличие в ней высоко карбонизированных структур. В нерастворимом остатке асфальтенов олимпиадовской нефти сигналы от R^* и V^{+4} не обнаружены, однако зафиксированы сигналы от окислов и гидроокислов железа, что согласуется с высоким содержанием кислорода и железа в данной фракции этой нефти.

Важным фактом является наличие в структуре асфальтенов ассоциированной с ними углеводородной фракции, включающей кристаллы парафинов с общей формулой $(CH)_n$ (8, с. 185). Парафины, возможно, могут препятствовать образованию асфальтеновых агрегатов, ответственных за возрастание молекулярной массы, образуя свои собственные отдельные надмолекулярные структуры.

Анализ зависимостей динамической вязкости исследованных образцов нефтей от напряжения сдвига при различных температурах от 10 до 90°C показал, что характерные различия в вязкости нефтей типа А от нефтей типа Б обусловлены, главным образом, содержанием в их составе n-алканов и смолисто-асфальтеновых веществ, отличающихся молекулярными массами и сложным строением. Наблюдаемые различия в характере изменения

динамической вязкости могут быть объяснены несколько различным механизмом структурирования этих сложных нефтяных систем. Так, кристаллы парафина, по-видимому, выступают, подобно примесям минералов, в качестве зародышеобразователей, способствующих появлению сложных надмолекулярных образований. Это приводит к изменению структурно-механических свойств, по сравнению с исходной нефтью, по мере понижения температуры застывания системы.

Заключение: Из асфальтенов тяжёлых битуминозных нефтей пермских отложений территории Татарстана последовательной сольвентной экстракцией н-гептаном и толуолом выделены три фракции: гептановая, толуольная и нерастворимый в толуоле органоминеральный остаток, которые отличаются элементным и углеводородным составом, молекулярной массой, содержанием металлов, порообразующих минералов, концентрацией парамагнитных центров и растворимостью в органических растворителях.

Установлено, что гептановые фракции, экстрагируемые из межслоевого пространства структуры асфальтенов, содержат, в основном, бензолные и спирто-бензолные смолы и кристаллические парафины состава C_{20} - C_{52} . Толуольные фракции представляют собой чистые асфальтены с однородным элементным составом и близкими значениями молекулярной массы. Их отличия проявляются в значениях концентраций парамагнитных центров от свободных радикалов и четырёхвалентного ванадия, входящего в состав порфириновых комплексов. Нерастворимые в толуоле органоминеральные остатки включают элементы Ca, Si, Al, Fe, P, характерные для порообразующих минералов нефтесодержащих пород.

Сравнительный анализ показал, что окклюдированные в асфальтенах углеводороды и органоминеральные включения, не характерные для их молекулярной структуры, могут служить зародышевой фазой при формировании их ассоциатов, и, следовательно, влиять на устойчивость дисперсных нефтяных систем в процессах их добычи и переработки.

Работа выполнена за счёт средств гранта Российского научного фонда № 21-73-30023-П, соглашение от 22.05.2025 г. <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>

Список литературы

1. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. Стратегия развития нефтебитумного комплекса Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов // Нефть. Газ. Новации. 2012. № 2. С. 21-29.
2. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. Москва: ГЕОС, 2015, 343 с.
3. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // Energy & Fuels. 2019. Vol. 33(9). P. 7971-7982.
4. Сюняев, З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. Москва: Химия, 1990, 224 с.

5. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Москва: Техника, 2000, 336 с.
6. Miller J. T., Fisher R. B., Thiagarajan P., Winans R. E., Hunt J. E. Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene // *Energy & Fuels*. 1998. Vol. 12. No. 6. P. 1290-1298.
7. Trejo F., Centeno G., Ancheyta J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes // *Fuel*. 2004. Vol. 83. No. 16. C. 2169–2175.
8. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Морозов В.И., Губайдуллин А.Т. Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 3. С. 180-186.
9. Петров А.А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984, 263 с.
10. Пунанова С.А. Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации – от гипотезы Д.И. Менделеева до наших дней // *Георесурсы*. 2020. Т. 22. № 2. С. 45-55.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВОЙ САЖИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТУРБОСТРАТНЫЙ ГРАФЕН

В.Р. Субханкулов, С.С. Вершинин, М.Ю. Доломатов

Лаборатория углеродных технологий и спектроскопии, УГНТУ, г. Уфа

Введение. Графен – аллотропная модификация углерода, состоящая из одной-деяти графеновых плоскостей – является перспективным материалом для электроники и разработки новых композиционных материалов повышенной прочности, теплопроводности и износостойкости.

Особый интерес представляет многослойный турбостратный графен, который содержит от 2 до 9 графеновых плоскостей, смещенных под некоторым углом относительно друг друга. Этот материал находит применение как модификационная добавка к наполнителям для композитов на основе эластомеров, эпоксидных смол, различных керамик, асфальтобетонных смесей и др. поскольку способен в малых (до 1.0 % масс.) количествах существенно влиять на эксплуатационные свойства композитов.

Целью работы является исследование процесса получения графеносодержащего материала на примере графеновой сажи, содержащей турбостратный графен.

В последние годы разработаны различные способы получения турбостратного графена, например, на основе химического синтеза восстановлением магнием уголекислоты сухого льда (1, с. 2501), лазерного синтеза с использованием имидазоловых пленок (2, с. 636), газофазного химического осаждения на никелевой пленке (3) и флэш-пиролиз углеродсодержащего сырья, включая сажу, отходы полимеров и растительного лигнина (4, с. 699). Среди этих методов наиболее перспективным является метод флэш-пиролиза, который представляет собой синтез графена в результате малого по длительности (в пределах 20-500 мс) воздействия электрических разрядов с температурой разряда между электродами в реакторе 3500-5500 К.

В результате пропуска импульсного электрического разряда большой мощности через сырье в трубчатом реакторе периодического действия, образуется многокомпонентная система атомно-молекулярных частиц в виде свободных радикалов, ион-радикалов и т.д., которые в процессе самоорганизации формируют графеновые плоскости и другие углеродные структуры.

Продукт, полученный в результате флэш-пиролиза является графеновой сажой, в котором, кроме графена, в зависимости от режимов процесса обнаруживаются углеродные нанотрубки, фуллерены и алмазоподобные структуры с sp^3 -гибридным каркасом. В качестве сырья могут быть использованы вещества с высоким соотношением углерод : водород,

например, пиролизная сажа, графит, нефтяные остатки, нефтяной и каменноугольный кокс, пиролизные смолы и т.п.

Состав получаемой графеновой сажи в процессе плазмохимического импульсного флеш-пиролиза – 30 - 40% турбостратный графен, 10-20 % нанографит, 40-60 % - аморфный углерод.

Главным преимуществами метода флеш-пиролиза по сравнению с другими методами синтеза графена является отсутствие жестких требований к чистоте сырья, отсутствие использования в процессе сильных окислителей и кислот, скорость производства продукта, низкие энергозатраты и возможность к автоматизации процесса производства графеновой сажи. Недостатком метода является невозможность получения однослойных графеновых листов с большой площадью, что ограничивает применение продукта в электронике, однако турбостратная структура синтезируемого графена улучшает модификационные свойства добавок на основе продукта.

В рамках выполнения научно-исследовательских работ в Лаборатории углеродных технологий и спектроскопии было выполнено проектирование и сборка лабораторной установки плазмохимического импульсного флеш-пиролиза синтеза графеновой сажи из высокоуглеродного сырья с последующей модификацией данной установки на работу с остаточным нефтяным сырьем и малоуглеродными видами сырья (5, с. 322; 6, с. 717).

Методы: В качестве метода исследования полученного продукта были выбраны сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) поскольку данные методы позволяют судить о качестве получаемого продукта.

Результаты: Изображения продукта синтеза, изображения СЭМ продукта и его спектр КР представлены на рисунке 1. На изображении СЭМ видна структура различных форм углерода, получаемых в процессе – нанографита, представляющего собой вытянутые кристаллы; аморфного углерода и турбостратного графена, выглядящего как большое количество чешуек и скомканных листов. На спектре КР отчетливо проявляется пик 2D в районе $2650-2700\text{ см}^{-1}$, являющимся характерным для графена.

В ходе дальнейшей работы лаборатории было проведено исследование влияние графеновых материалов на свойства различных композиционных материалов. В ходе работы было обнаружено улучшение свойств различных материалов – бетона (рост прочности на сжатие до 80%), полиуретановых антикоррозионных покрытий (рост прочности и адгезии на 30 и 50%) и блоксополимеров полиэтилена-полипропилена (рост твердости на 20%).

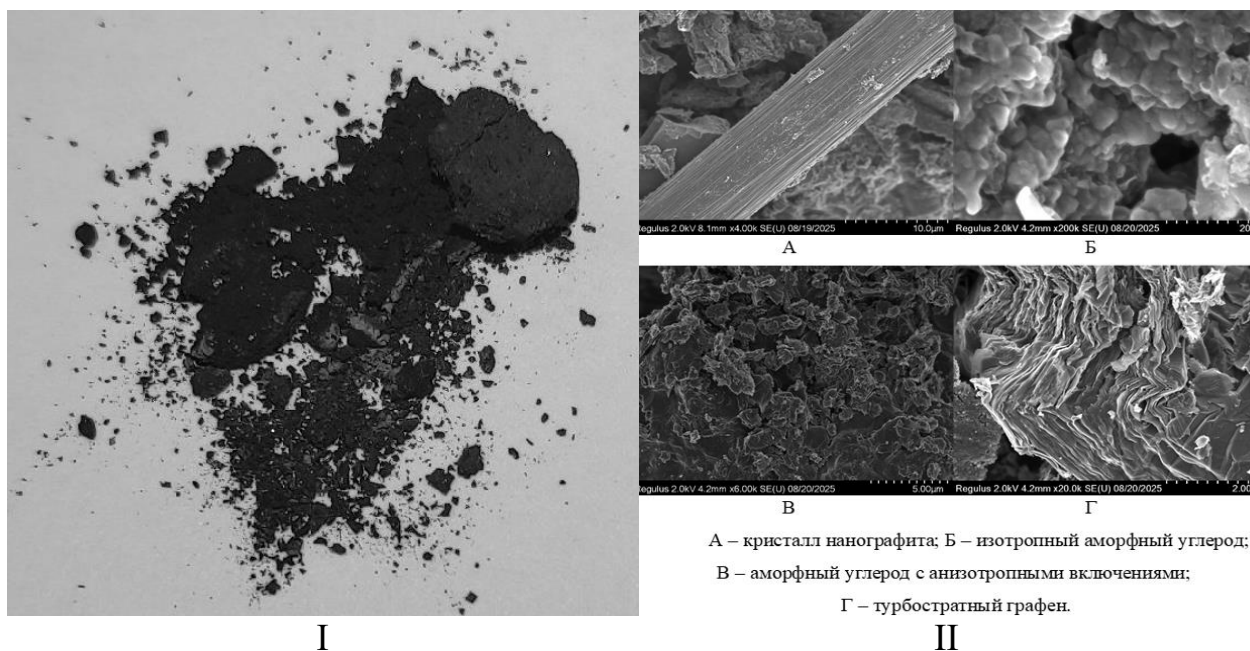


Рисунок 1 – Фотоизображение продукта синтеза лабораторной установки плазмохимического импульсного флеш-пиролиза – графеновой сажи – I; Изображение СЭМ образца графеновой сажи – II; Спектр КР образца графеновой сажи – III.

Закключение: В ходе работы исследован синтез графеновой сажи и турбостратного графена методом плазмохимического импульсного флеш-пиролиза, проведен качественный анализ полученного продукта и исследовано

его влияние на эксплуатационные свойства различных композитных материалов.

Список использованных источников

1. Lardizabal, D., Carreño C., Estrada I.E. et al. Turbostratic Carbon Graphene Prepared via the Dry Ice in Flames Method and Its Purification Using Different Routes: A Comparative Study // *Materials*, 2022. – Vol. 15. – P. 2501 – 2517.
2. Ruquan, Ye., Dustin J., Tour J. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation // *Advanced Materials*, 2018. – V. 31. – P. 621 – 636.
3. Uemura, K., Ikuta T., Maehashi K. Turbostratic stacked CVD graphene for high-performance devices // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018. – Vol. 57.
4. Stanford, M. G., Bets K.V., Luong D.X. et al. Flash Graphene Morphologies // *ACS Nano*, 2020. – Vol. 14. – P. 691 – 699.
5. Dolomatov M.Yu. Subkhankulov V.R., Vershinin S.S. et al. Plasmachemical Pyrolysis as a Means for Obtaining Turbostratic Graphene from Raw Material with High Carbon Content // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2025. – Vol. 61, No. 2. – P. 319-322.
6. Dolomatov M.Yu., Ryzhikov O.L., Subkankulov V.R. et al. Synthesis of Turbostratic Graphene under the Conditions of Flash Plasma-Chemical Pyrolysis of Carbon-Containing Raw Materials // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2025. – Vol. 98, No. 3. – P. 713-717.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПСЕВДОКОМПОНЕНТОВ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ КАК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХАОСОМ СОСТАВА

А.И. Рудина

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: На протяжении последних лет прослеживается тенденция разработки новых нефтеполимерных материалов, обусловленная стабильным повышением спроса на эти продукты. Так совокупный среднегодовой темп роста рынка полимер-модифицированных битумов до 2032 года прогнозируется на уровне 6,25% (1), что свидетельствует об актуальности развития этого направления. Существует множество научных работ, исследующих битумполимерные системы, а также взаимодействие их псевдокомпонентов (то есть битума и полимера). Цель работы состоит в рассмотрении взаимодействия сырьевых компонентов нефтеполимеров с точки зрения теории многокомпонентных систем с хаосом состава, разработанной М.Ю. Долматовым (2, с. 28-31). Задачей исследования является анализ процесса интеракции псевдокомпонентов при формировании единой битумполимерной системы с учётом их количественного соотношения в нефтеполимерной системе.

Методы: Теория многокомпонентных систем с хаосом состава рассматривает химические вещества как сложные системы, для которых характерна та или иная степень неупорядоченности строения. Так нефтяным дисперсным системам, имеющим в своём составе широкий спектр соединений различной природы, свойственен хаос молекулярных масс, структурный хаос (хаос изомеров), а также хаос качественного и количественного состава. Полимеры, для которых также характерна изменчивость структур и молекулярного веса компонентов, имеют меньшую степень неупорядоченности в силу детерминированности их химического состава. Классификация, предложенная в работе (3, с. 65), рассматривает нефтеполимерные системы с точки зрения хаоса состава сырьевых компонентов. Таким образом, битумы выступают как псевдокомпоненты с хаосом массового, структурного и химического состава, полимеры – как компоненты с хаосом масс и структур.

На рисунке 1 показан структура, формирующаяся в процессе смешения полимера и битума.

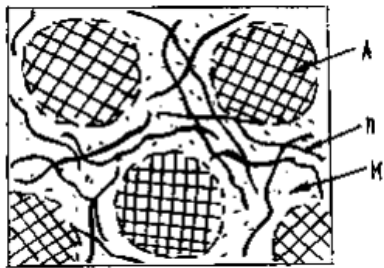


Рисунок 1. Структура полимерно-битумной смеси
 А – ядра асфальтенов; М – мальтеневая среда;
 П – макромолекулы полимера (4)

Частицы битума, проникая в структуру полимера, приводят к его набуханию. Рост концентрации полимера приводит к агрегированию частиц и формированию единой решётки. Соответствующим образом изменяются свойства системы: снижаются вязкость, текучесть, способность к адгезии, характерные для битумов, при этом повышается прочность, температурная стабильность и иные специфические качества добавляемых полимеров.

Результаты: Известно, что добавление небольших количеств полимера к тем или иным нефтепродуктам способно значительно изменить свойства системы. Например, температура размягчения битума, модифицированного 10% масс. полиэтилена повышается более, чем на 100 °С (5, с. 61). Такой эффект можно объяснить путём сравнения рассматриваемых псевдокомпонентов с точки зрения степени неупорядоченности, свойственной каждому из них. Вероятно, что значительное изменение свойств нефтяных дисперсных систем при добавлении небольших количеств полимера происходит по причине более высокой степени упорядоченности его структуры: это облегчает процесс «встраивания» полимера в структуру среды с большей степенью хаоса.

Заключение: Таким образом, в работе проанализировано взаимодействие псевдокомпонентов нефтеполимерных систем на примере битума и полиэтилена с точки зрения теории многокомпонентных систем с хаосом состава. Предложено обоснование существенности влияния низких концентраций полимера на свойства нефтепродуктов: повышенная степень упорядоченности структуры позволяет полимеру более лёгкое распространение в нефтяной дисперсной среде, характеризующейся высоким уровнем хаоса.

Список литературы

1. Модифицированный полимер битум Анализ размера, доли и тенденций рынка, стратегические инсайты, прогнозы роста (2026 – 2033) / URL: <https://www.futuremarketreport.com/ru/industry-report/polymer-modified-bitumen-market> (дата обращения 14.05.2026).
2. Доломатов М.Ю. Фрагменты теории реального вещества как систем с химическим хаосом (от углеводородных веществ к галактикам). ООО «Издательский дом Недра», Москва. 2025. 360 с.

3. Рудина А.И. Нефтеполимерные вещества как высокомолекулярные системы с хаосом состава // Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, г. Уфа, 19-21 ноября 2025 г. УНПЦ: «Издательство УГНТУ», 2025. С. 63-66.

4. Хозин В.Г. Модификация битумов полимерами и деструктантами отходов РТИ и полиуретанов / КГАСУ, 2014. URL: <https://www.slideserve.com/curran-anderson/5996934> (дата обращения 14.05.2026).

5. Тимофеева М.Ю. Физико-химические особенности и разработка модели процессов адгезионного взаимодействия растворов высокомолекулярных соединений: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Тимофеева Марина Юрьевна. Москва, 2005. 158 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА МАЛОСЕРНИСТОЙ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТИ

Р.В. Гарипов¹, Е.Б. Кривцов², А.В. Гончаров², М.Ю. Долوماتов¹

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г. Уфа¹

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, г. Томск²

Введение: В связи с вовлечением в переработку тяжелых нефтей, а также продуктов на их основе, актуальной является задача их исследования с целью определения их физико-химических свойств (ФХС). Так как классические методы определения ФХС нефтепродуктов отличаются высокой трудоемкостью и требуют сложного оборудования, предлагается использовать спектроскопические методы, такие как метод электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) (1, с. 29-32), в частности, эффекты «спектр-свойства» (2, с. 87-93), а также люминесцентную спектроскопию.

Целью работы является исследование спектров продуктов термолиза Западно-Сибирской нефти с использованием методов электронной УФ и оптической, а также люминесцентной спектроскопии

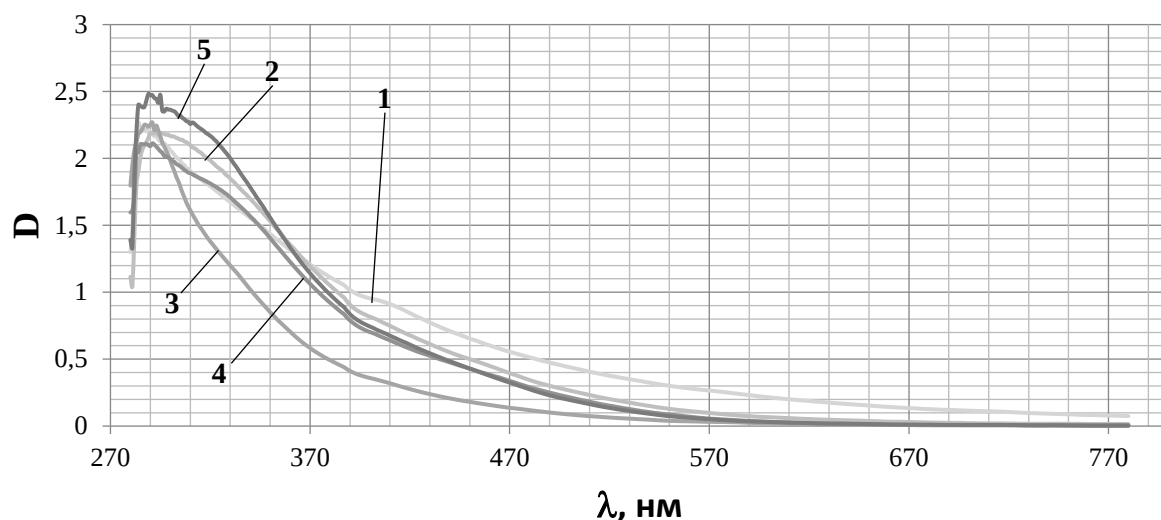
В процессе исследования были поставлены следующие задачи:

- 1) Изучить особенности электронных спектров поглощения продуктов термолиза Западно-Сибирской нефти;
- 2) Изучить особенности спектров люминесценции продуктов термолиза Западно-Сибирской нефти;

Методы: Объектами исследования являются образцы асфальтенов исходного и термализованного гудрона Западно-Сибирской малосернистой нефти, выделенные в лаборатории ИХН СО РАН методом SARA. Условия термолиза: температура 500 °С, время проведения процесса 15-60 мин с градацией в 15 мин. Предположительно, образцы термолиза представляют собой смесь нерастворимых в толуоле продуктов коксования гудрона – карбено-карбоидов и растворимых в толуоле асфальто-смолистых веществ, содержащих 3-5 кольчатые ароматические соединения (3, с. 36-39).

В качестве методов исследования были использованы электронная спектроскопия УФ и видимой области (Perkin Elmer LAMDA 1050) и люминесцентная спектроскопия (Perkin Elmer FL8500).

Результаты: Исследуемые образцы были приготовлены в толуоле так, чтобы оптическая плотность D растворов образцов находилась в интервале 2-3 единицы, соответствующие спектры приведены на рисунке 1.



1 – спектр асфальтенов исходного гудрона, 2-5 – спектры асфальтенов термолиза после 15, 30, 45 и 60 минут проведения процесса, соответственно.

Рисунок 1. Электронный спектр образцов гудрона и продуктов термолиза в растворе толуола

Особенностью спектра образца 1 (асфальтены исходного гудрона) является непрерывный характер спектра. Присутствует полоса в диапазоне 300-390 нм. По-видимому, эта полоса обусловлена конденсированными углеводородами из 3-4 бензольных колец. Возникновение и исчезновение этой полосы для образцов 2-5 (асфальтены термолиза при времени процесса 15-60 мин) можно объяснить процессами крекинга и конденсации, сопровождаемыми увеличением и уменьшением количества 3-4-кольчатых ароматических углеводородов в процессе термолиза.

Согласно данным люминесцентной спектроскопии, максимальная интенсивность люминесценции для всех образцов наблюдается при значениях длин волн возбуждения и поглощения 450 и 500 нм, соответственно, следовательно, образцы включают ПАУ с 3-5 конденсированными бензольными кольцами (рисунок 2).

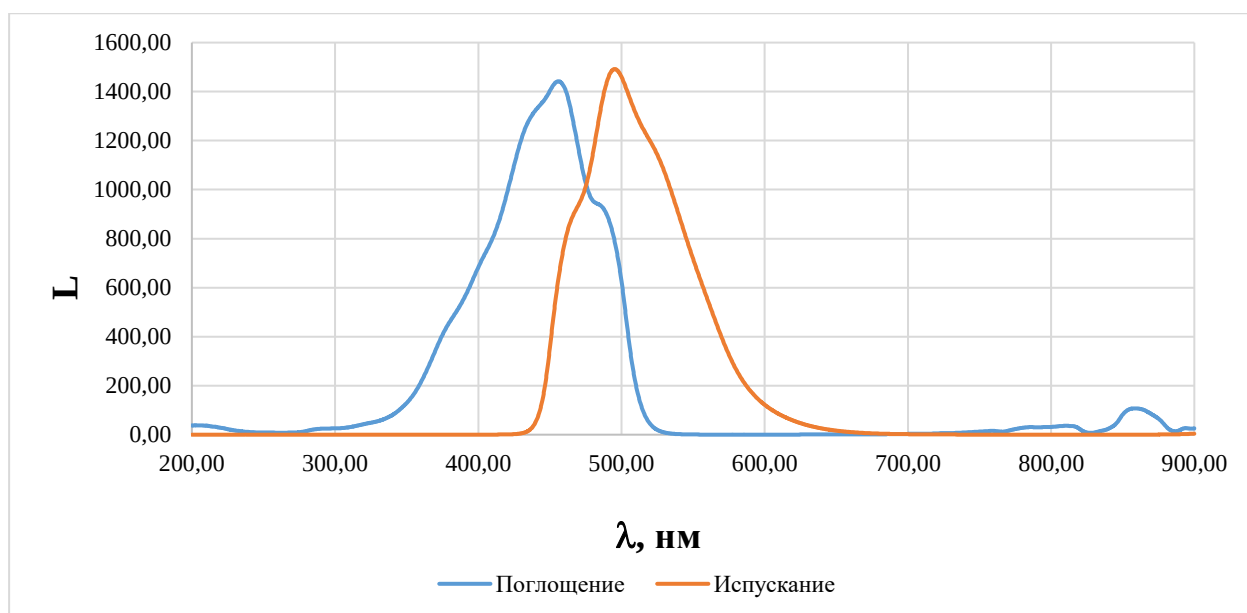


Рисунок 2. Спектр люминесценции продуктов термоллиза Западно-Сибирской нефти

Закключение: Изучены особенности их электронных спектров образцов продуктов термоллиза малосернистой Западно-Сибирской нефти.

Полосы поглощения в диапазоне 300-390 нм связаны с конденсированными углеводородами, состоящими из 3-4 бензольных колец. Возникновение и исчезновение этих полос связано с процессами конденсации в результате крекинга.

Пики возбуждения и поглощения спектров люминесценции при 450 и 500 нм, соответственно, соответствуют ПАУ, состоящими из 3-5 конденсированных бензольных колец.

Список литературы

1. Доломатов М.Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем // Химия и технология топлив и масел. 1995. № 1. С. 29-32.
2. Электронная феноменологическая спектроскопия и её применение в исследовании сложных молекулярных систем в технологии, химии, физике и медицине. Монография. Серия "Бутлеровское наследие". Книга 6 // Под научной редакцией Доломатова М.Ю. Казань, Издательство ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2024. 308 с.
3. Гарипов, Р. В., Кривцов, Е.Б., Гончаров, А.В., Доломатов, М.Ю. Исследование термоллиза асфальтенов с использованием закономерностей «спектр-свойства». – Текст: непосредственный // Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов: материалы Всерос. науч.-практ. конф. / УГНТУ. – Уфа, 2025. С. 36-39.

ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА В ДИФФУЗИОННОМ ПЛАМЕНИ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

С.И. Ксенофонов¹, А.Н. Лепаев², О.В. Васильева³, А.Н. Васильев³

Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева,
г. Чебоксары¹

Чебоксарский институт Московского политехнического университета,
г. Чебоксары²

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары^{3,3}

Введение: Продукты переработки нефти широко используются как горючие жидкости в энергетических установках. При факельном горении жидкости происходят физико-химические процессы превращения исходных молекул в конечные продукты. При плохой организации режима горения наблюдается недогорание исходного сырья. Пиролизные явления начинают проявляться с момента испарения жидкости. Процесс превращения пиролизных продуктов изучен недостаточно.

Методы: Продукты пиролиза в пламени разделены на два класса – низкотемпературные и высокотемпературные, проходящие через фронт пламени. Молекулярный состав продуктов пиролиза изучен методом ИК-Фурье спектроскопии. При воздействии мощного лазерного излучения на сажу получен новый продукт – стеклоуглерод, морфология частиц которого была изучена на оптическом и сканирующем электронном микроскопах.

Результаты: При горении жидкостей тепловые потоки из зоны горения приводят к испарению жидкости. Верхние слои жидкости нагреваются до температуры кипения. Пары жидкости, двигаясь к фронту пламени, подвергаются термическому воздействию. В вершине диффузионного пламени тепловые потоки настолько интенсивны, что в данной зоне происходит развал молекул горючей жидкости.

Для анализа продуктов пиролиза существуют способы отбора пробы, ее хранения и последующего анализа. В ходе пробоотбора возможны дальнейшие изменения состава пробы в теле пробоотборника. Процесс «замораживания» химических реакций является важной экспериментальной задачей. Газовую составляющую пробы сохраняют путем резкого расширения потока (1, с. 947-953), конденсированные продукты – резкого уменьшения температуры (2, с. 142-146).

В работе предложен иной подход отбора пробы продуктов пиролиза. Диффузионное пламя горючей жидкости (керосин марки ТС–1) стабилизируется на поверхности полой бумажной трубки диаметром 6 мм. Вертикально установленная трубка, предварительно смоченная горючей жидкостью, поджигается с верхнего конца. Фронт пламени имеет форму конуса. Давление внутри этого конуса превышает атмосферное давление на 40 Па. Конвективные потоки окружающего воздуха омывают пламя, как с

внешней, так и с внутренней стороны трубки. Продукты пиролиза уносятся конвективными потоками в зону пламенного горения.

При наклонном положении трубки относительно горизонта ($\alpha = 45^\circ$) внутрипламенное давление создает направленное движение продуктов пиролиза к открытому концу трубки. При этом продукты пиролиза защищены от дальнейшего облучения со стороны пламени, создаются условия для «замораживания» химических реакций.

Продукты пиролиза, истекающие с открытого конца трубки, отсасываются методом вакуумной фильтрации через слой порошка бромистого калия. Перепад давлений, в этом случае, не превышает 1 кПа. Насыщенный продуктами пиролиза порошок прессуется в таблетку для дальнейшего проведения ИК-спектроскопии. Бромистый калий является прозрачной матрицей для широкого диапазона длин волн инфракрасного спектра.

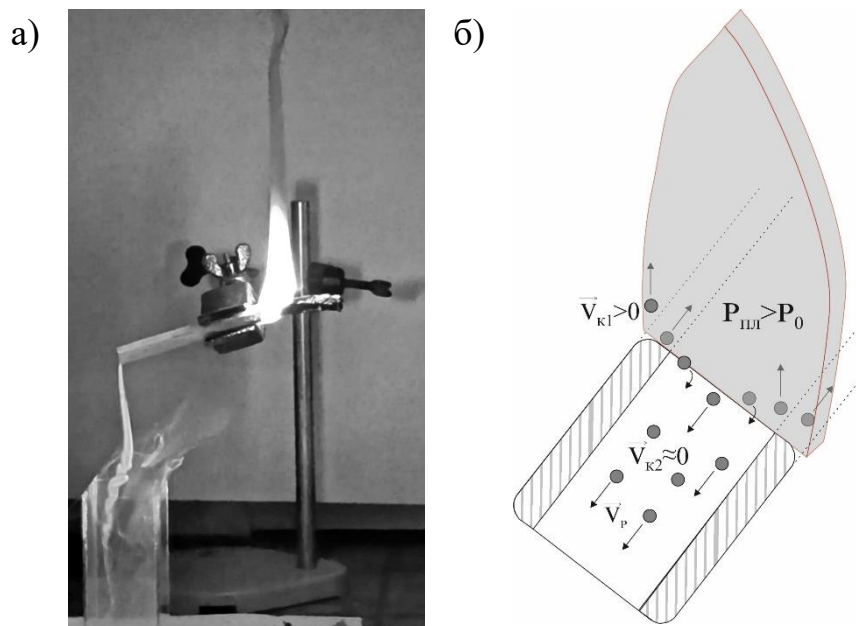


Рисунок 1. Истечение продуктов пиролиза: а) фотография, б) схема.

Фотография процесса и схема истечения продуктов пиролиза приведены на рисунке 1. Для лучшей визуализации потоков пиролиза сам процесс подсвечивался лучами лазера. Также проводился отбор пробы из зоны сажеобразования пламени на стеклянную пластину. Отобранные пробы сажи смешивались с порошком бромистого калия в соотношении 1 : 100 и прессовались. Графики поглощения внешнего излучения от частоты приведены на рисунке 2.

Идентификация спектров поглощения проводилась по стандартным таблицам для органических веществ (3, с. 23-122; 4, с. 12-17). Как видно из графиков, многие пики поглощения совпадают по частоте. Различие графиков состоит в том, что интенсивность поглощения для сажи (кривая 2) намного больше, чем для продуктов пиролиза (кривая 1). В диапазоне частот $500 - 1000 \text{ см}^{-1}$ проявляют себя молекулярные группы $-\text{CH}$ в виде деформационных

колебаний. Метильные группы $-\text{CH}_3$ наблюдаются в широком диапазоне частот $1100 - 2900 \text{ см}^{-1}$ в виде валентных и деформационных колебаний.

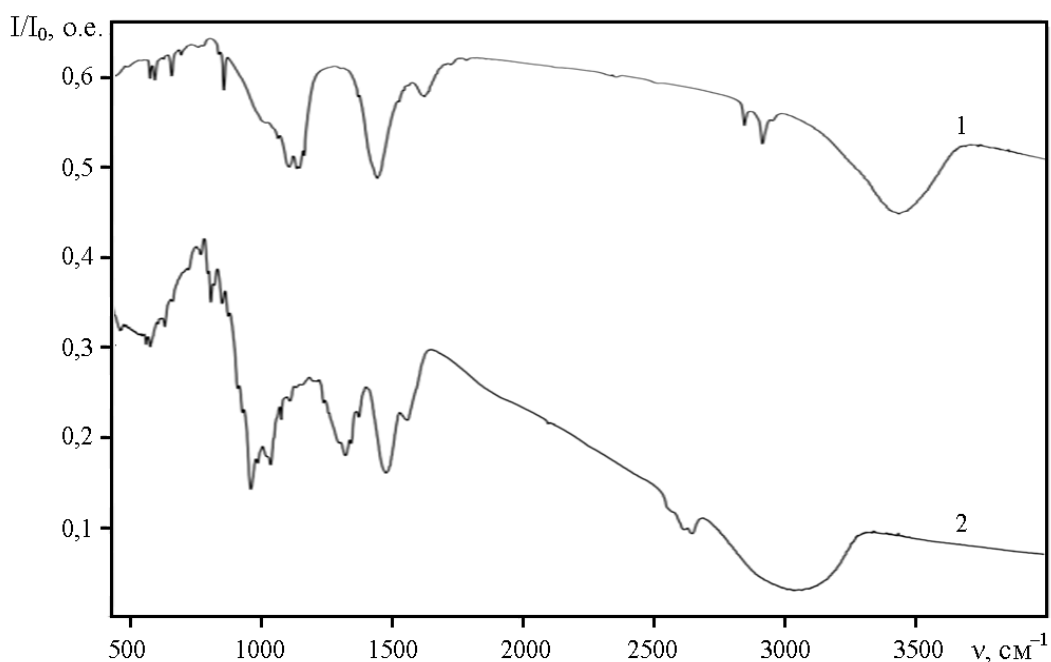


Рисунок 2. ИК-спектры поглощения продуктов пиролиза (кривая 1) и сажи (кривая 2).

В диапазоне частот $2860 - 2960 \text{ см}^{-1}$ можно видеть колебания молекул $-\text{CH}_2$. Широкий минимум поглощения гидроксильной группы $-\text{OH}$ расположен в диапазоне частот $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$ с центром 3400 см^{-1} . Из графиков видно, изменения молекул горючего начинается в зоне пиролиза и продолжается в зоне пламени активного сажеобразования. Сажа представляет собой сложные частицы, содержащие не только углерод, но осевшие на их поверхности продукты пиролиза.

При воздействии на частицы сажи мощным излучением лазера происходят, как химические реакции доокисления продуктов пиролиза кислородом воздуха, так и изменения структуры частиц сажи. Сажа превращается в жидкую массу. Газообразные продукты раздувают пузырь из ожигенной углеродной массы. На рисунке 3 показаны внешний вид пузыря и структура пленки пузыря, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

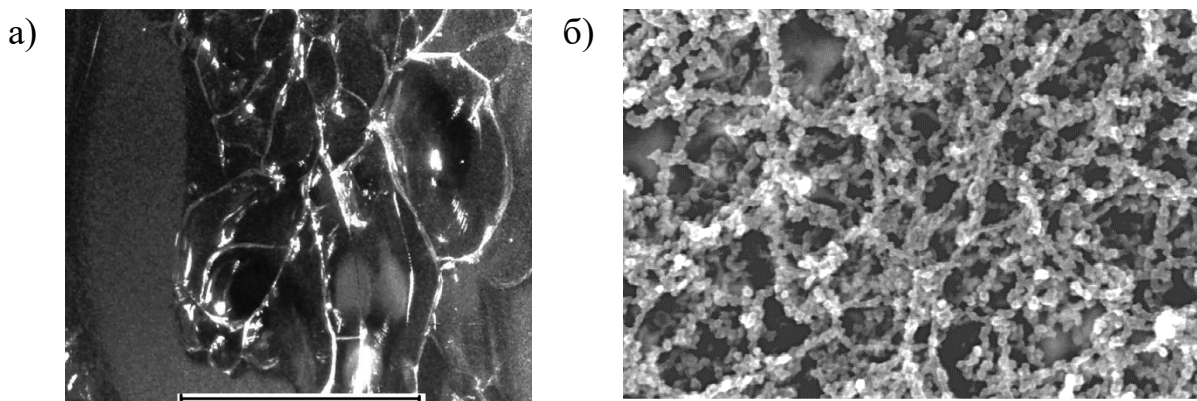


Рисунок 3. Пленка стеклоуглерода: а) микрофотография пленки (репер 1 мм), б) участок пленки, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа (x50000).

Пленка содержит в себе как макроскопические отверстия размерами 0,3 – 0,7 мкм, так и отверстия в ячеистой сетке. Ячейки в сетке ориентированы хаотично относительно друг друга, средний размер ячеек в поперечнике равен 220 – 270 нм. Границы ячейки состоят из цепи глобулярных структур диаметром 20 – 34 нм. Пленка пузыря механически прочная, химически нейтральная и ее можно отнести стеклоуглероду.

Закключение:

1) Предложен новый способ разделения продуктов пиролиза на два класса – низкотемпературный и высокотемпературный, проходящие через фронт пламени. Показана степень изменения продуктов пиролиза обоих классов.

2) Под воздействием мощного лазерного излучения из сажи получен новый продукт – стеклоуглерод. Данный метод может быть реализован в промышленных масштабах для утилизации сажи в выбросах энергетических установок.

Список литературы

1. Коробейничев О.П. Применение масс-спектрометрии для изучения структуры пламен и процессов горения // Успехи химии. 1980. Т.69, Вып. 6. С. 945-965.
2. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977. 320 с.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1971. 318 с.
4. Соколова Л.В., Емельянов С.В. Инфракрасная спектроскопия. М.: ИПЦ МИТХТ, 2007. 32 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОУГЛЕРОДОВ НА ОСНОВЕ ПИЩЕВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

В.А. Лешок

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Введение: Увеличение объемов образования пищевых отходов делает актуальной задачу поиска эффективных методов их переработки и утилизации. Перспективным направлением является пиролиз, позволяющий получать биоуглерод. Его применяют в энергетике, сельском хозяйстве и др. Цель работы – исследование биоуглеродов на основе пищевых отходов производства. Для достижения цели решались следующие задачи: 1) установление поверхностных характеристик; 2) определение химического состава; 3) исследование морфологии частиц порошка биоуглерода.

Методы: Для получения двух видов биоуглерода использовали отходы пищевого производства: 1) кофейный жмых, 2) шелуху кедрового ореха. Сырье помещали в термостойкий стальной контейнер и загружали в муфельную электропечь. Пиролиз вели при 600 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона. Полученный биоуглерод охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, извлекали и измельчали на лабораторной мельнице. Структурно-морфологические исследования проводили на адсорбционном анализаторе Sync420A. Общую удельную поверхность определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Общий удельный объем оценивали по количеству адсорбированного азота. Удельную поверхность и удельный объем микропор определяли методом *t-plot*. Морфологию и химический состав порошка биоуглерода исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3. Измерения проводили в нескольких точках.

Результаты: На начальном этапе были установлены поверхностные характеристики биоуглеродов (таблица 1). Полученные данные согласуются с известными данными в области биоуглеродов (1, с. 40-52).

Таблица 1

Поверхностные характеристики образцов биоуглерода

Основа биоуглерода	Удельная поверхность, м ² /г		Удельный объем, см ³ /г	
	Общая	Микропор	Общий	Микропор
Кофейный жмых	14,330	5,725	0,062	0,010
Шелуха кедрового ореха	15,720	5,742	0,065	0,011

На следующем этапе был определен химический состав биоуглерода на основе кофейного жмыха (таблица 2). Экспериментальные результаты соответствуют источникам (2, с. 161–173).

Химический состав биоуглерода на основе кофейного жмыха

Массовая доля, %						
С	О	К	Са	Mg	Al	Р
89,0–93,0	4,2–4,5	4,8–5,4	≤0,5	≤0,5	≤0,5	≤0,5

На заключительном этапе проводили исследование морфологии частиц порошка биоуглерода на основе шелухи кедрового ореха (рисунок 1).

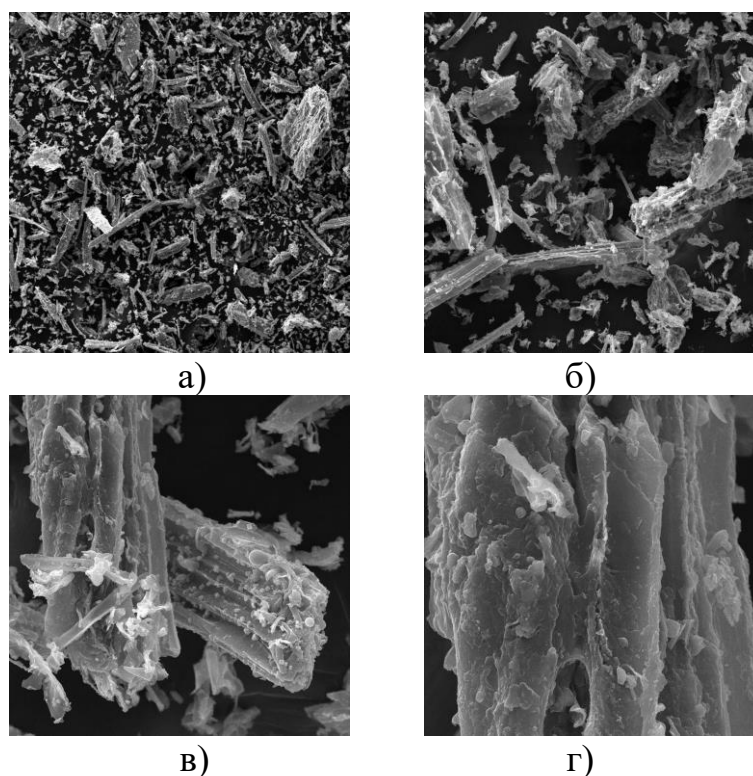


Рисунок 1. Снимки сканирующей электронной микроскопии порошка биоуглерода на основе шелухи кедрового ореха при увеличении: а) $\times 150$; б) $\times 2000$; в) $\times 10000$; г) $\times 20000$

Заключение: В ходе выполнения работы были выполнены поставленные задачи: установлены поверхностные характеристики биоуглеродов, определен химический состав и исследована морфология частиц порошка биоуглерода.

Список литературы

1. Громова Е.Н. Высокотемпературные теплотехнологические процессы и установки : учеб. пособие : в 2 ч. Ч. 2 / Е.Н. Громова ; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2021. – 62 с.
2. Hydrothermal carbonization of date palm pits and pine nut shells: fuel characteristics of hydrochar, and surface characteristics and adsorption application of activated hydrochar / A. Bedoui [et al.] // Comptes Rendus. Chimie. 2024. Vol. 27. P. 161–173. DOI 10.5802/crchim.366.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЕКОКОКСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОДХОДОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

В.Г. Солодов

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Производство технического графита сопряжено с рядом технологических ограничений, ключевым из которых является брак заготовок в виде растрескивания на стадии термообработки (1, с. 65). В качестве исходной композиции используется игольчатый кокс (наполнитель) и каменноугольный или нефтяной ПЕК в роли связующего (2, с. 152). Сформованная смесь подвергается первичному обжигу при температурах 800–1200 °С, в процессе которого происходит пиролиз связующего материала в интервале 350–600 °С (3). Данная реакция сопровождается интенсивным выделением газообразных продуктов (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO и др.), достигающих до 30% от исходной массы ПЕК (4, с. 40). Генерация газа внутри замкнутого объёма заготовки вызывает рост порового давления, и при превышении предела прочности материала формируется сеть микротрещин, которая в последствии приводит к образованию макротрещин и браку заготовки.

Фильтрация газов из заготовки затруднена не только высокой вязкостью расплавленного ПЕК, но и структурными особенностями внешних слоёв. В процессе формования (изостатическое сжатие) иглы кокса приобретают упорядоченную ориентацию: во внешних областях они располагаются перпендикулярно оси направления приложенной нагрузки (5). Это приводит к анизотропии фильтрационно-емкостных свойств - проницаемость поверхностных слоев в радиальном направлении оказывается на порядки ниже, чем в осевом. Внешний анизотропный слой действует как барьер, замедляющий выход газа и способствующий локальному накоплению давления. Таким образом, для понимания механизмов дефектообразования и выработки технологических рекомендаций необходимо математическое моделирование процесса первичного обжига, учитывающее анизотропию проницаемости, кинетику пиролиза и динамику порового давления.

Методы: Для полного описания процессов, протекающих в процессе обжига смеси ПЕК и кокса, предполагается создание математической модели, включающей следующие уравнение:

1. Функции распределения иголок кокса по их длине и радиусу, необходимые для создания фильтрационной сетки.
2. Закон сохранения масс (6, с. 80) дополненный уравнением кинетики термического распада ПЕК (7, с. 27) описывает процесс пиролиза, позволяя определить массу выделившегося газа в каждый момент расчета.

3. В качестве основы уравнения фильтрации возможно использование модели полимерного заводнения для двухфазной фильтрации (газ – полимерный раствор) (8, с. 7), поскольку свойства, разогретого ПЕК, близки к свойствам высоковязких нефти. Так же адсорбция полициклических ароматических гидроксикислот на поверхности кокса и осаждение пиролитического углерода аналогичны адсорбции полимера с образованием неподвижного слоя, снижающего фазовую проницаемость для воды (фактор остаточного сопротивления RRF)

4. Процесс осаждения пиролитического углерода возможно учесть используя обратный метод расчета модели кислотной обработки (9, с. 8). Обозначив зависимость проницаемости от пористости по закону Козени–Кармана (10, с. 17) можно моделировать закупорку каналов в местах повышенной плотности содержания кокса и связанный с ней локальный рост порового давления.

5. Использование модели гидроразрыва пласта (ГРП) (11, с. 30) позволит описать процесс зарождения и роста трещин, позволяя понять критические параметры температуры.

6. Дополнительно в модель включается уравнение Аврами (12, с. 1) для описания перехода изотропной фазы пека в анизотропную мезофазу (аналог кристаллизации бейнита)

Адаптированные уравнения и соотношения составят полную математическую модель процесса пиролиза ПЕК. Стоит отметить, что для расчета будут создаваться 100 различных плоских фильтрационных сеток с одинаковой долей кокса, но с разным расположением его иголок по пространству. Средние значения по результатам 100 генераций и будут итоговыми значениями.

Для расчёта возможно использование сеточных математических пакетов (FlexPDE) или создание специальных сеток на языках программирования (Python).

Результат: используя вышеуказанные классические модели нефтегазовой гидромеханики можно составить полное математическое описание процесса первичного обжига смеси игольчатого кокса и ПЕК. Данный подход позволяет определить ключевые параметры, влияющие на образование и распространение трещин. Результатом внедрения анализа математического моделирования может стать как корректировка технического процесса обжига, а именно - внедрения интервала выдержки смеси при температуре 400-600°C, для равномерной дегазации всего объема заготовки и предотвращения её растрескивания, так и корректировка требований к исходному сырью, призванного уменьшить объем газов пиролиза.

Вывод: Классические модели нефтегазовой гидромеханики позволяют описать процесс миграции газа пиролиза ПЕК, что позволяет оптимизировать и скорректировать процессы, связанные с термическим разложением углеродного сырья.

Список литературы

1. Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий // Российский Химический Журнал : электрон. журн. — 2004. — Т. XLVIII, № 5. — С. 64–75.
2. Угапьев А.А., Дошлов О.И. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 6 (77). – С. 151–156.
3. Способ получения связующего пека из тяжелой смолы пиролиза: пат. 2851843 С1 Рос. Федерация : МПК С10С 3/00 (2006.01), С10В 55/00 (2006.01) / Пингин В. В., Фризоргер В. К., Маракушина Е. Н. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр". – № 2023131606; заявл. 30.11.2023; опубл. 15.07.2024, Бюл. № 20. – 9 с.
4. Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Факторы, влияющие на температуру размягчения каменноугольных пеков // Уголь. 2024;(5):38-41. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-38-41
5. Пошаговое руководство по процессу производства графитовых электродов // EastCarb: сайт. – Режим доступа: <https://www.eastcarb.com/ru/процесс-изготовления-графитового-эл/> (дата обращения: 19.05.2026).
6. Кравченко, М. Н. Механика и термодинамика многофазных сред: учеб. пособие / М. Н. Кравченко. – Москва: Изд-во РГУНГ им. И. М. Губкина, 1999. – 88 с.
7. Леванов, А. В. Введение в химическую кинетику / А. В. Леванов, Э. Е. Антипенко. – Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии, 2006. – 97 с. – Режим доступа: <https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/levanov/levanov.pdf> (дата обращения: 19.05.2026).
8. Кравченко, М. Н. Математическое моделирование сорбционных процессов с учетом трансформации пористой матрицы / М. Н. Кравченко, М. И. Ивлев, К. Д. Пантелей // Ученые записки Казанского университета. Серия Физико-математические науки. – 2021. – Т. 163, кн. 2. – С. 128–142. – DOI: 10.26907/2541-7746.2021.2.128-142.
9. Кабиров, И. Ф. Температурные поля при циклическом воздействии раствора соляной кислоты на карбонатосодержащие нефтегазовые пласты: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кабиров Ильшат Файзелькавичевич. – Тюмень, 2019. – 22 с.
10. Лейбензон, Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде / Л. С. Лейбензон. – Москва; Ленинград: ОГИЗ: Гостехиздат, 1947. – 244 с.
11. Филиппов, А. И. Математические модели гидроразрыва пласта / А. И. Филиппов, Р. Р. Сахабутдинов // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2022. – Т. 8, № 2 (30). – С. 86–101. – DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-2-86-101.
12. Семакина, Е. А. О физическом смысле уравнения Аврами в реакциях отверждения олигомеров / Е. А. Семакина, А. Е. Чалых // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 6 (86). – С. 54-57.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ ГУДРОНА ШАФРАНОВСКОЙ НЕФТИ

С.А. Шуткова¹, М.Ю. Доломатов^{2,3}, К.А. Гильманшина²

ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, г. Уфа¹,
Лаборатория углеродных технологий и спектроскопии ФГБОУ ВО УГНТУ,
г. Уфа²

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа³

Введение: Исследования, проведенные в последнее время, показали полупроводниковые материалы на основе тяжелых нефтяных остатков могут быть использованы в качестве объектов электротехники, молекулярной электроники и наноэлектроники (1, с. 10441). Основным преимуществом данных материала является доступность по сравнению с дорогостоящими органическими полупроводниками (2, с. 432-433).

Целью данной работы является исследование электропроводности асфальтенов гудрона Шафрановской нефти.

Объекты исследования

Объектами исследования являются асфальтены гудрона нефти Шафрановского месторождения.

Методы

Толуольные растворы асфальтенов с концентрациями от 0,017 до 0,05 г/л, выделены из гудрона, полученного разгонкой нефти Шафрановского месторождения. Фракционирование проводили на двухсекционном аппарате «i-Fischer». Асфальтены были выделены из гудрона методом сольвентной деасфальтизации способом, разработанным И. Р. Хайрудиновым (3, с. 120-123). Физико-химические свойства асфальтенов, выделенных из гудрона Шафрановской нефти, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства асфальтенов гудрона Шафрановской нефти

Наименование	Значение
Среднечисловая молекулярная масса (оптическая спектроскопия ЭФС), а. е. м.	2740
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1174
Массовая доля коксового остатка по Конрадсону, %	80
Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) при 25 °С, 10 ¹⁹ спин/см ³ (спектроскопия ЭПР)	15.85
Массовое содержание серы, %	4.06

Для определения удельной электропроводности и построения вольтамперной характеристики объектов исследования использован программно-аппаратный комплекс (4, с. 826). [4] на базе платформы National Instruments ELVIS II. По температурной зависимости электропроводности с

использованием закона Аррениуса в предположении прыжкового механизма рассчитана энергия активации электропроводности.

Электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области (280-780 нм) для растворов асфальтенов в толуоле зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000. Методом электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) (5, с. 183-185) определены усредненные по составу потенциалы ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) исследуемых образцов. Элементный состав определялся методом рентген-флуоресцентного анализа на аппарате РЕ 2400-II. Квантово-химические расчеты модельных фрагментов асфальтенов проводили методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G**. Расчет нанокластеров асфальтенов, образованных молекулярными и свободно-радикальными фрагментами выполнен стандартным методом молекулярной механики ММ+ с полной оптимизацией геометрии.

Результаты: Проведены измерения температурной зависимости электропроводности растворов асфальтенов различных концентраций (табл. 3). Относительная концентрация рассчитывалась путем деления значения концентрации исследуемого раствора на наименьшее значение концентрации (0.017 г/л).

Таблица 2

Электропроводность растворов асфальтенов гудрона Шафрановской нефти в толуоле

Температура, °C	Относительная концентрация		
	1.0	1.5	3.0
	Электропроводность, $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$		
29	0.95	4.17	0.65
35	1.06	5.17	0.86
40	1.16	6.08	1.01
45	1.32	6.62	1.22
50	1.48	7.17	1.51

Из данных табл. 2 следует, что с увеличением температуры от 29 до 50 °C электропроводность растворов асфальтенов в толуоле изменяется от $0.65 \cdot 10^{-8}$ до $7.17 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Полученные значения характерны для полупроводников. Высокие значения проводимости объясняются тем, что асфальтены содержат полициклические ароматические структуры.

Рассчитали значения энергии активации электропроводности растворов асфальтенов в толуоле различных концентраций (табл. 4). Полученные значения энергии активации электропроводности растворов асфальтенов от 0.35 до 0.68 эВ характерны для полупроводников.

Энергия активации электропроводности растворов асфальтенов в толуоле

Относительная концентрация	Энергия активации электропроводности	
	эВ	кДж/моль
1.0	0.35	33.7
1.5	0.42	40.5
3.0	0.68	65.5

С целью определения усредненных характеристик электронной структуры методом ЭФС определены значения ПИ и СЭ исследуемых образцов. Среднее значение потенциала ионизации растворов асфальтенов составляет 5.68 эВ, среднее значение сродства к электрону – 1.79 эВ. Пониженное значение ПИ и высокое значение СЭ подтверждают гипотезу о возможности переноса заряда между ароматическими структурами нефтяных фракций с образованием донорно-акцепторных комплексов и возможным экситонном характере проводимости растворов асфальтенов.

Таким образом, значения электропроводности и энергии активации электропроводности толуольных растворов асфальтенов, выделенных из гудрона Шафрановской нефти, соответствуют значениям, характерным для полупроводников при температурах выше 40°C. Наблюдается прыжковый механизм электропроводности, подчиняющийся закону Аррениуса. Электропроводность растворов возрастает с ростом температуры. Энергия активации электропроводности возрастает с увеличением концентрации асфальтенов.

Данные ИК-спектроскопии показало наличие в структурах асфальтенов конденсированных бензольных колец, длинно-цепочных алкильных заместителей, карбонильных, пиридиновых, тиюфеновых и ОН-групп. С учетом этих данных построена модель нефтяных асфальтенов (рис. 1). На основе данных элементного и группового анализа построена модель структуры молекулы асфальтенов (рис. 1).

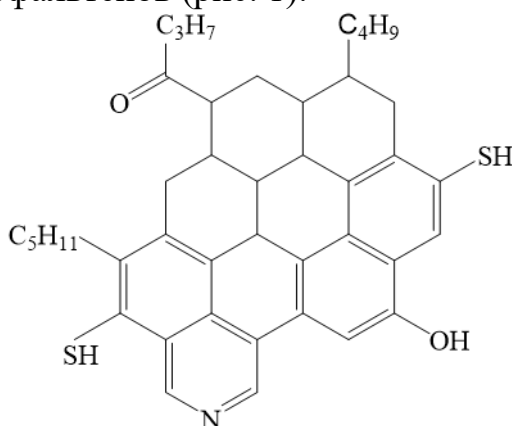


Рисунок 1. Структура молекулы асфальтенов

Основные характеристики структуры фрагмента включают: отношение количества атомов n в состоянии sp^2 -гибридизации к количеству атомов в sp^3 -

гибридизации ($\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}} = 0,86$), отношение массы углерода к массе водорода ($\frac{C}{H} = 10,04$), а также количество ароматических (пять) и нафтеных (четыре) колец. Молекулярная масса нафтоароматического фрагмента составляет 651 а.е.м. Построены кристаллиты, содержащие модельные молекулярные фрагмент асфальтенов в количестве от двух до десяти, молекулярные массы которых принимают значения в интервале от 1302 а.е.м. (два фрагмента) до 6510 а.е.м. (десять фрагментов). Выполнено исследование электронной и химической структуры модельных молекул асфальтенов методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G*. Используя метод молекулярной механики ММ+ с полной оптимизацией геометрии, рассчитаны нанокристаллиты, состоящие из нафтоароматических фрагментов. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что первый вертикальный потенциал ионизации модельного фрагмента асфальтенов равен 6.90 эВ (свободно-радикальных фрагментов 5,33 эВ), сродство к электрону составляет 0.88 эВ (СЭ свободно-радикальных фрагментов - 5,33 эВ).

Таблица 4

Структура молекулярного фрагмента асфальтенов

Молек. масса, а.е.м.	Количество ароматических колец	Количество нафтеных колец	$\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}}$	Количество атомов					$\left(\frac{C}{H}\right)_{\text{мас}}$
				C	H	O	N	S	
651	5	4	0.86	41	49	2	1	2	10.04

Рассчитанные значения энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллитах (6, с. 23-24), находятся в интервале от 115,1 до 175,5 кДж/моль. Результаты расчетов энергии активации проводимости кристаллитов показали, что при возрастании количества молекул в кристаллите от двух до десяти энергия активации проводимости увеличиваются от 1,35 до 1,95 эВ. Кроме того, показано, что, начиная с некоторого значения количества молекулярных фрагментов в кристаллите (восьми), энергия активации имеет постоянную величину (1,90 эВ).

Показана возможность использования таких материалов для изготовления терморезисторов и пленочных нагревательных элементов, которые могут быть получены нанесением материала на подложку из диэлектрика с последующим термическим или лазерным обжигом.

Список литературы

1. Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M.A., Hejazi M.A., Trabzon L. The asphaltene: state-of-the-art applications and future perspectives in materials science // Energy & Fuels. – 2024. – V. 38, No. 12. – P. 10421-10444.
2. Zang X., Dong Y., Jian C., Ferralis N., Grossman J.C. Upgrading carbonaceous materials: coal, tar, pitch, and beyond // Matter. – 2022. – V. 5, No. 2. – P. 430-447.
3. Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Теляшев Э.Г. Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2011. – 208 с.

4. Петров А.М., Долوماتов М.Ю., Бахтизин Р.З., Рыжиков О.Л., Хайрудинов И.Р. Электрофизические свойства высокомолекулярных углеводородных фракций // Вестник Башкирского государственного университета. 2015. Т. 20. № 3. 2015. С. 826-830.
5. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyakovskaya D.O. Electron phenomenological spectroscopy and its application in investigating complex substances in chemistry, nanotechnology and medicine. Journal of Materials Science and Engineering B, 2013. vol. 3, no. 3, pp. 183-199.
6. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Доломатова М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // Нефтехимия, 2020. Т. 60, № 1. С. 20-25.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕОКИСЛЕННОГО БИТУМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА

А.М. Алмохамад, Р.А. Кемалов

ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Введение: качество асфальтобетонных покрытий в значительной степени определяется не только физико-механическими характеристиками битумного вяжущего, но и его способностью формировать устойчивый контакт с поверхностью минерального заполнителя. Недостаточная адгезия битума к щебню приводит к отслоению битумной пленки под действием воды, снижению водостойкости асфальтобетона и развитию дефектов дорожного покрытия. Согласно современным представлениям, сцепление в системе «битум – минеральный заполнитель» зависит от смачиваемости поверхности, полярности компонентов вяжущего и устойчивости межфазного контакта к гидротермическому воздействию (1, с. 1-5).

Особый интерес представляет оценка адгезионных свойств неокисленного битума, полученного из тяжелого нефтяного остатка. Ранее было показано, что термокаталитический подход к переработке тяжелых нефтяных остатков позволяет получать неокисленные битумные вяжущие с регулируемыми физико-химическими характеристиками и структурно-групповым составом (2, с. 10-14; 3, с. 40-45). В связи с этим исследование сцепления такого вяжущего с различными типами щебня представляет научный и практический интерес.

Целью исследования является установление особенностей сцепления неокисленного битума, полученного из тяжелого нефтяного остатка, с поверхностью щебня различной минеральной природы после гидротермического воздействия.

Методы: объектами исследования являлись тяжелый нефтяной остаток ТНО (гудрон), окисленный дорожный битум БНД 70/100 АО «ТАИФ-НК» и образцы неокисленного битума, полученные из ТНО при различном содержании каталитического комплекса. В качестве минерального заполнителя использовали доломитовый щебень фракций 5-20 и 8-16 мм, габбро фракции 11-16 мм и базальтовый порфирит фракции 11-16 мм.

Оценку адгезионных свойств проводили по степени сохранности битумной пленки на поверхности зерен щебня после гидротермического воздействия с учетом методического подхода ГОСТ Р 58406.2-2020 (4). Данный подход относится к группе методов оценки устойчивости битумного вяжущего к отслоению водой на поверхности каменного материала и используется для характеристики совместимости битума с минеральным заполнителем (1, с. 7–8). Зерна щебня предварительно высушивали при 160-165 °С в течение 60 мин, затем погружали в битумное вяжущее, нагретое до 165 °С, на 15 с и выдерживали при комнатной температуре 60 мин. После этого

образцы помещали в кипящую дистиллированную воду на 30 мин, охлаждали в холодной дистиллированной воде 1-3 мин и высушивали при комнатной температуре 30-60 мин. Качество сцепления оценивали визуально по степени сохранности битумной пленки на поверхности минерального материала.

Последовательность основных стадий испытания представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Последовательность проведения испытаний адгезионных свойств битумного вяжущего к поверхности щебня.

Для оценки влияния природы минерального заполнителя на сцепление битумного вяжущего использовали карбонатный и магматический щебень различного фракционного состава. Характеристика минеральных материалов приведена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика щебня, использованного для оценки адгезионных свойств битумных вяжущих

№ п/п	Наименование минерального материала	Фракция, мм	Нормативный документ	Месторождение / производитель	Генетический тип породы
1	Щебень 1	5-20	ГОСТ 8267-93	ООО «Уралдоломит», Чернореченское месторождение, Свердловская область	Доломит, осадочная порода
2	Щебень 2	8-16	ГОСТ 32703-2014	ООО «Уралдоломит», Чернореченское месторождение, Свердловская область	Доломит, осадочная порода

3	Щебень 3	11-16	ГОСТ 32703-2014	ИНВЕСТПРОЕКТ	Габбро, интрузивная горная порода
4	Щебень 4	11-16	ГОСТ 32703-2014	Новоорское месторождение	Базальтовый порфирит, изверженная эффузивная порода

Результаты: результаты визуальной оценки показали существенное различие в устойчивости битумной пленки на поверхности щебня после гидротермического воздействия. Для наглядного сопоставления влияния природы вяжущего и типа минерального материала результаты оценки сцепления приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты оценки сцепления битумных вяжущих с поверхностью щебня после гидротермического воздействия

Образец вяжущего	Доломит 5-20 мм	Доломит 8-16 мм	Габбро 11-16 мм	Базальтовый порфирит 11,2-16 мм	Общая оценка
Гудрон	2	2	2	2	Плохое сцепление
Окисленный битум БНД 70/100 АО «ТАИФ-НК»	4	4	3	4	Удовлетворительное-хорошее сцепление
Неокисленный битум, полученный из тяжелого нефтяного остатка	5	5	5	5	Отличное сцепление

Как видно из таблицы 2, исходный гудрон характеризовался низкой адгезионной способностью: для всех использованных минеральных материалов оценка сцепления составила 2 балла. Это указывает на слабое удерживание пленки и ее выраженную склонность к отслоению под действием воды. Окисленный битум БНД 70/100 АО «ТАИФ-НК» показал более высокие значения сцепления: 4 балла для доломитового щебня фракций 5–20 и 8–16 мм, а также для базальтового порфирита, и 3 балла для габбро. Следовательно, окисленный битум обеспечивает удовлетворительное–хорошее сцепление, однако его адгезионное поведение зависит от минералогической природы заполнителя.

Наиболее устойчивое сцепление установлено для неокисленного битума, полученного из тяжелого нефтяного остатка. Для всех типов щебня оценка составила 5 баллов, что соответствует практически полной сохранности битумной пленки после кипячения в дистиллированной воде. Высокий результат был получен как для карбонатного доломитового щебня, так и для магматических пород — габбро и базальтового порфирита. Это свидетельствует о том, что улучшение сцепления связано преимущественно со

свойствами самого неокисленного вяжущего, а не только с природой отдельного минерального материала.

Полученные данные согласуются с подходом, согласно которому устойчивость битумной пленки к отслоению водой является одним из практических критериев совместимости битумного вяжущего с минеральным заполнителем (1, с. 7-8). Более высокая сохранность пленки неокисленного битума может быть связана с более благоприятным смачиванием поверхности щебня и формированием устойчивого межфазного слоя, поскольку адгезионное взаимодействие в системе «битум – минеральный заполнитель» тесно связано с контактным углом, поверхностной свободной энергией и полярной составляющей компонентов вяжущего (1, с. 12-14). Подобная закономерность отмечалась также при исследовании дорожных битумов с адгезионными добавками, где введение поверхностно-активных компонентов способствовало улучшению удерживания битумной пленки на минеральной поверхности (5, с. 33-36).

В настоящей работе высокий уровень сцепления достигается не за счет введения готовой адгезионной присадки в товарный битум, а вследствие формирования неокисленного битумного вяжущего из тяжелого нефтяного остатка.

Таким образом, неокисленный битум показал наиболее стабильное сцепление со всеми исследованными минеральными материалами и может рассматриваться как перспективное вяжущее для битумо-минеральных систем, работающих в условиях водного воздействия.

Заключение: проведенные испытания показали, что неокисленный битум, полученный из тяжелого нефтяного остатка, обладает более высокой устойчивостью битумной пленки к гидротермическому воздействию по сравнению с исходным гудроном и окисленным битумом БНД 70/100 АО «ТАИФ-НК». Оценка 5 баллов для всех исследованных типов щебня свидетельствует о формировании прочного сцепления в системе «битум – минеральный заполнитель». Полученные результаты подтверждают перспективность использования неокисленного битума в битумо-минеральных материалах с повышенными требованиями к водостойкости и долговечности.

Список литературы

1. Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułazyński M., Bratychak M. Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods // Coatings. 2022. V. 12. Article 1934. DOI 10.3390/coatings12121934.
2. Алмохамад А.М., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Каталитическое обогащение тяжелых нефтяных остатков для получения неокисленных битумов дорожного назначения // Вестник Технологического университета. 2024. Т. 27, № 5. С. 10–14. DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_5_10.
3. Алмохамад А.М., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Особенности термokatалитического обогащения тяжелых нефтяных остатков // Башкирский химический журнал. 2025. Т. 32, № 4. С. 40–45. DOI 10.17122/bcj-2025-4-53-58.

4. ГОСТ Р 58406.2-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Методы определения сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня. М.: Стандартинформ, 2020.

5. Мухаматдинов И.И., Фахретдинов П.С., Кемалов А.Ф. Новая адгезионная присадка для битумов дорожного назначения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 12. С. 33–36.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НЕОКИСЛЕННОГО БИТУМА ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Р.А. Кемалов, А.М. Алмохамад, А.Ф. Кемалов

ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Введение: тяжелые нефтяные остатки представляют собой сложные нефтяные дисперсные системы, свойства которых определяются соотношением парафино-нафтенных, ароматических, смолистых и асфальтеновых компонентов. Для высокопарафинистого сырья получение битумных материалов связано с необходимостью направленного изменения структурно-группового состава, поскольку избыток длинноцепочечных алифатических фрагментов может снижать структурную устойчивость и эксплуатационные свойства вяжущего. Одним из перспективных подходов является термokatалитическое облагораживание тяжелого нефтяного остатка, позволяющее получать неокисленные битумы с регулируемыми физико-химическими характеристиками (1, с. 10-14; 2, с. 40-45).

Для оценки химической направленности таких преобразований информативным методом является ИК-Фурье-спектроскопия, позволяющая выявлять алифатические, ароматические, кислород- и серосодержащие структурные фрагменты, а также рассчитывать спектральные индексы, характеризующие изменение функционального состава битумной системы (4, с. 122880; 5, с. 655-661; 6, с. 187). В связи с этим исследование структурных преобразований тяжелого нефтяного остатка при формировании неокисленного битума по данным ИК-Фурье-спектроскопии представляет научный и практический интерес.

Целью исследования является установление особенностей структурно-групповых преобразований тяжелого нефтяного остатка при получении неокисленного битума методом термokatалитического облагораживания по данным ИК-Фурье-спектроскопии.

Методы: объектами исследования являлись исходный гудрон производства АО «ТАИФ-НК» и пять образцов неокисленного битума, полученных на его основе методом термokatалитического облагораживания в интервале температур 210-230 °С при продолжительности процесса 180-240 мин и дозировке каталитического комплекса 3-7 % масс. ИК-Фурье-спектры регистрировали на спектрометре ФСМ 1202 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000-600 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹ с усреднением 40 сканов для каждого образца. Перед измерением образцы предварительно нагревали при 153 °С в течение не более 10 мин для обеспечения текучести и минимизации дополнительного термического воздействия. Интерпретацию спектров проводили с учетом характеристических полос алифатических, ароматических, карбонильных,

эфирных, гидроксильных и сульфоксидных фрагментов. Оценку структурно-групповых изменений выполняли путем сопоставления положений, интенсивностей и относительных соотношений характеристических полос поглощения.

Результаты: анализ ИК-Фурье-спектров показал, что формирование неокисленного битума из тяжелого нефтяного остатка сопровождается изменением соотношения основных структурно-групповых фрагментов битумной системы. В спектрах исходного гудрона и полученных образцов битума выявлены полосы поглощения, характерные для длинноцепочечных алифатических структур, ароматических фрагментов, карбонильных соединений, сложных эфиров и сульфоксидных групп. Наиболее информативными для оценки направленности преобразований являлись области 721, 1030, 1600, 1705 и 1738 см^{-1} , отражающие изменения парафино-нафтенной, ароматической, серо- и кислородсодержащей составляющих вяжущего.

Для сравнительной оценки наиболее выраженных структурно-групповых изменений использовали обработанные ИК-Фурье-спектры исходного гудрона и неокисленного битума, полученного при содержании каталитического комплекса 7 % масс., в диапазоне 2000–600 см^{-1} . Выбор данного диапазона обусловлен тем, что в нем сосредоточены наиболее информативные полосы поглощения, характеризующие алифатические, ароматические, карбонильные, эфирные и сульфоксидные фрагменты битумной системы (рисунок 1).

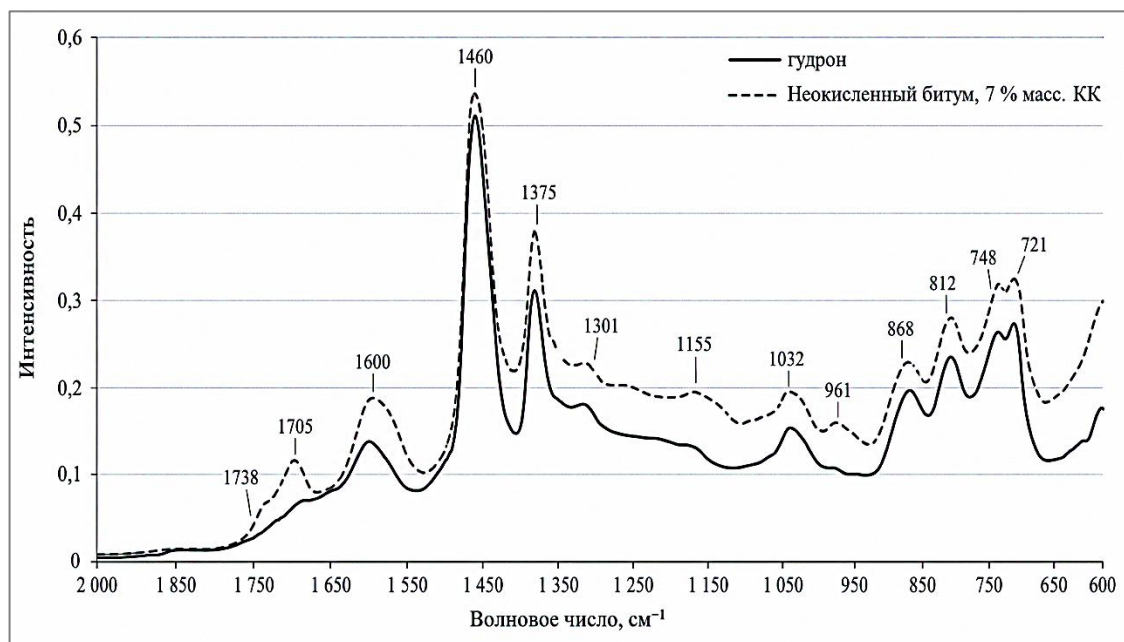


Рисунок 1. Сравнительные ИК-Фурье-спектры исходного гудрона и неокисленного битума, полученного при 7 % масс. каталитического комплекса, в диапазоне 2000–600 см^{-1} .

Для количественной оценки структурно-групповых изменений были рассчитаны спектральные индексы, характеризующие относительный вклад

алифатических, ароматических, карбонильных, кислотных, эфирных и сульфоксидных групп. Основные результаты сравнения исходного гудрона и неокисленного битума, полученного при содержании каталитического комплекса 7 % масс., приведены в таблице 1.

Таблица 1

Спектральные индексы исходного гудрона и неокисленного битума, полученного при 7 % масс. каталитического комплекса

Объект исследования	I CH ₃ -CH ₂	I C=C	I S=O	I(CH ₂) _n (n ≥ 4)	I C=O	I кислоты	I эфирные
Гудрон	0,5664	0,0944	0,1049	0,1912	0,0431	0,0299	0,0251
Неокисленный битум, 7 % масс. КК	0,5363	0,1076	0,1125	0,1740	0,0695	0,0475	0,0351

Как видно из таблицы 1, при термокаталитическом облагораживании тяжелого нефтяного остатка происходит снижение индекса алифатичности I CH₃-CH₂ от 0,5664 до 0,5363 и индекса длинноцепочечных структур I (CH₂)_n от 0,1912 до 0,1740. Это свидетельствует об уменьшении относительного вклада длинноцепочечных алифатических и парафино-нафтенных фрагментов в составе формирующегося битумного вяжущего.

Одновременно установлено увеличение индекса ароматичности I C=C от 0,0944 до 0,1076, что указывает на перераспределение структурных компонентов в сторону более ароматизированных и смолисто-асфальтовых форм. Рост индекса карбонильных соединений I C=O от 0,0431 до 0,0695, индекса кислот от 0,0299 до 0,0475 и индекса сложных эфиров от 0,0251 до 0,0351 свидетельствует об увеличении вклада полярных кислородсодержащих структур. Такой характер изменения спектральных индексов указывает на то, что при термокаталитическом воздействии происходит не простое изменение вязкостных свойств исходного остатка, а перестройка соотношения основных структурных фрагментов битумной системы. Снижение показателей, связанных с длинноцепочечными алифатическими структурами, на фоне роста полос карбонильных, кислотных и эфирных групп позволяет предположить участие как умеренных окислительных превращений отдельных компонентов сырья, так и реакций этерификации, связанных с формированием каталитического комплекса (2, с. 40-45; 3, с. 39-46). В результате формируется более полярная и ароматизированная битумная система с повышенной ролью смолисто-асфальтовых компонентов.

Заключение: ИК-Фурье-спектроскопическое исследование показало, что получение неокисленного битума из тяжелого нефтяного остатка сопровождается заметным перераспределением алифатических, ароматических и кислородсодержащих фрагментов. Для полученного битума характерны уменьшение вклада длинноцепочечных парафино-нафтенных структур и одновременное увеличение доли ароматических, карбонильных,

кислотных и эфирных групп. Эти изменения отражают химическую направленность термокаталитического облагораживания и указывают на формирование более организованной смолисто-асфальтеновой структуры битумного вяжущего. Полученные данные подтверждают целесообразность использования ИК-Фурье-спектроскопии для оценки структурных изменений тяжелых нефтяных остатков при получении неокисленных битумов.

Список литературы

1. Алмохамад А.М., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Каталитическое облагораживание тяжелых нефтяных остатков для получения неокисленных битумов дорожного назначения // Вестник Технологического университета. 2024. Т. 27, № 5. С. 10–14. DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_5_10.
2. Алмохамад А.М., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Особенности термокаталитического облагораживания тяжелых нефтяных остатков // Башкирский химический журнал. 2025. Т. 32, № 4. С. 40–45. DOI 10.17122/bcj-2025-4-53-58.
3. Алмохамад А.М., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Моделирование состава каталитического комплекса с учетом особенностей реакции этерификации жирных кислот и пентаэритрита // Нефтепереработка и нефтехимия. 2025. № 6. С. 39–46. DOI 10.24412/0233-5727-2025-6-39-46.
4. Adiko S.-B., Gureev A.A., Khasanova N.M., Sakharov B.V. Processing of high-paraffinic vacuum residues by thermocatalytic methods to obtain bitumen // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 285. Article 122880. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.122880.
5. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods // Fuel. 2017. Vol. 208. P. 655–661. DOI 10.1016/j.fuel.2017.07.048.
6. Hofko B., Alavi M.Z., Grothe H., Jones D., Harvey J. Repeatability and sensitivity of FTIR ATR spectral analysis methods for bituminous binders // Materials and Structures. 2017. Vol. 50. Article 187. DOI 10.1617/s11527-017-1044-6.

ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КОКСА И КАЧЕСТВО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Н.Ю. Бейлина¹

Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова
РТУ МИРЭА, г. Москва

Введение. Качество искусственных углеродных материалов из коксо-пековых композиций определяется структурой и свойствами кокса-наполнителя, а также режимами переработки сырьевых и полуфабрикатных материалов на всех стадиях технологического процесса получения готового продукта, начиная от размола и смешивания, формования компактных заготовок, их термической обработки в процессах обжига и графитации. Наиболее востребованными в высокотехнологичных областях промышленности являются графитированные электроды из игольчатого кокса и конструкционные графитированные материалы из изотропных коксов. Поэтому особое внимание в настоящее время уделяется получению малосернистых и низкозольных коксов анизотропной игольчатой структуры и коксов изотропного качества.

Методы. В работе представлены результаты ранее проведенных исследований коксов различной структуры и свойств, полученных из разных сырьевых источников: нефтяных, каменноугольных и сланцевых смол. При подготовке сырья коксования наряду с прямогонным сырьем использовали продукты его окисления, гидрирования (гидроочистки в случае сернистого сырья), модифицирования добавками пиролизных смол, масляных экстрактов, добавками ультрадисперсных порошков коксов. Коксование подготовленного сырья проводили в лабораторном реакторе до конечной температуры 900 °С для определения микроструктуры итогового продукта, затем прокаливали кокс до 1300 °С и определяли действительную плотность и другие характеристики в соответствии с ГОСТ 22898-78 (1, с. 95; 2, с.22; 3, с.40; 4, с. 107). На основании лабораторных исследований были проведены впоследствии систематизированные испытания промышленных коксов различной структуры и свойств при получении углеродных материалов в лабораторных и промышленных условиях.

Результаты. Показано, что из прямогонных остатков атмосферной дистилляции нефтяных и сланцевых смол получают коксы рядовой структуры с плотностью 2,12-2,13 г/см³ и оценкой микроструктуры по ГОСТ 26132-84 Б ср. = 4,5-4,6 баллов. Окисление сланцевой смолы и гудронов приводит к снижению действительной плотности кокса до 2,04-2,08 г/см³, снижению оценки микроструктуры до Б ср. = 2,0-2,5 балла, т.е. кокс приобретает изотропную структуру (4, с. 107; 5, с. 54).

Совместными работами с О.Ф. Глаголевой (6, с.8) исследованы

сырьевые источники для получения максимального выхода малосернистого и малозольного кокса улучшенной структуры с высокой действительной плотностью (2,14-2,15 г/см³ и повышенным содержанием анизотропных структурных составляющих. Это тяжелые газойли каталитического крекинга (ТГКК) с добавкой 10 % масляных экстрактов. Положительное влияние тяжелого газойля каталитического крекинга на структуру кокса подтвердилось впоследствии на Омском НПЗ, при промышленном выпуске игольчатого кокса. Смешение ТГКК и тяжелой пиролизной смолы (ТСП) снижает содержание серы, но ухудшает совершенство структуры кокса в сравнении с коксом из ТГКК с добавкой масляных экстрактов или без добавок. Из ТСП можно получить кокс рядовой с низким выходом, с плотностью 2,12 г/см³, но при введении в нее 10 % сажи можно получить кокс изотропный с оценкой микроструктуры 1,6-1,9 баллов. Наибольший выход кокса из прямогонного сырья можно получить из гудрона. Совместными работами с А.В. Петровым (7, с.96; 8, с.56) показано, что добавка в гудрон перед коксованием тонкодисперсного порошка изотропного кокса до 10 % масс. приводит к снижению действительной плотности от 2,13 до 2,06 г/см³, оказывая существенное влияние и на морфологию образующегося кокса. Сырье снижается от 4 баллов до 2,6-3,0 балла в зависимости от концентрации добавки в гудроне. Также была показана возможность снижения в коксе содержания серы на 11-25 % абс. путем введения в гудрон добавки тонкодисперсного кокса. Также введение тонкодисперсной добавки кокса повышает выход кокса из гудрона на 24-45 % абс.

Окисление каменноугольной и сланцевой смол позволяет в зависимости от концентрации получить в сырье коксования различное содержание нерастворимых в толуоле веществ, влияющих в свою очередь, на структуру пекового и сланцевого (смоляного) коксов, позволяя влиять на степень его изотропии. Для получения анизотропного кокса из каменноугольной смолы желательно удалить нерастворимые в хинолине и толуоле вещества, препятствующие возникновению анизотропных структур в процессе пиролиза. Весьма перспективным направлением с нашей точки зрения следует считать гидрооблагораживание каменноугольной смолы и других сернистых углеводородов. На примере каменноугольной смолы работами совместно с А.А. Озеренко, С.Н. Антонюком и др. (9, с. 106) было установлено, что, варьируя соотношение водорода к исходному сырью (коксохимической смоле), давление и массовую долю донора водорода, можно получить по единой технологической цепочке коксы различной структуры, целенаправленно изменять распределение структурных составляющих и среднего балла микроструктуры при получении кокса. Таким же образом из нефтяных смол возможно получать сырье для игольчатого, изотропного или рядового коксов, используемых для рядовых и крупногабаритных графитированных электродов, графитов конструкционного назначения, анодов и катодов электролизных производств (1, с. 95; 2, с. 27).

В 1992-1994 годах прекращение производства пиролизного изотропного

кокса марок КНПС-СМ и КНПС-КМ заставило ряд производителей вопреки требованиям ГОСТ 22898-78 применять в производстве конструкционных графитов коксы рядовой структуры марок КНПЭ и КЗА, что привело к снижению прочности готового материала на 25- 30 %, а в ряде случаев привело к потере технологии некоторых марок графитов. Причиной сложившейся ситуации явились принципиальные различия в процессах дробления-размола коксов разной структуры, их смачивания и взаимодействия со связующим – каменноугольным пеком и как следствие, в произошли существенные изменения в процессах обжига-спекания и графитации, вызванные различиями в усадках и потере массы при термической обработке. В совместных работах с А. А. Терентьевым, совместными работами с Мизитовым Е. Л., Бубненковым И. А. (10, с. 49; 11, с. 10) были подробно исследованы стадии переработки коксов различной структуры и обоснована необходимость использования изотропного кокса в производстве высокопрочных и плотных мелко- и среднезернистых графитов. Коксы рядового качества неизотропной структуры в сочетании с пеками с повышенной температурой размягчения при низком содержании серы и низкой зольности пригодны для получения анодов для электролизеров алюминиевых заводов, электродов мелких сечений, а игольчатые коксы предназначены для изготовления графитированных электродов крупных сечений, работающих при высоких токовых нагрузках. явились принципиальные различия в процессах дробления-размола коксов разной структуры, их смачивания и взаимодействия со связующим – каменноугольным пеком и как следствие, в произошли существенные изменения в процессах обжига-спекания и графитации, вызванные различиями в усадках и потере массы при термической обработке.

Заключение. В настоящее время в связи с реконструкцией ряда коксохимических производств и прекращением выпуска изотропного пекового кокса вновь встает вопрос о необходимости поиска источников сырья и способов производства изотропного кокса. Представленные в данной работе обобщающие результаты работ по подготовке нефтяного, сланцевого и каменноугольного сырья для получения коксов, востребованных в производстве углеродной продукции, могут быть полезны как для потенциальных изготовителей кокса, так и для его потребителей.

Список литературы

1. Бейлина Н. Ю., Остронов Б.Г., Авдеенко М. А. Выбор новых сырьевых источников для производства конструкционных графитов. Конверсия в машиностроении. 2003. № 3. С. 95.
2. Бейлина Н. Ю., Заманов В.В., Кричко А. А., Озеренко А. А., Озеренко Е.А., Фросин С. Б. Новая концепция переработки каменноугольной смолы. Химия твердого топлива. 2006. № 5. С. 22–29.

3. Лаврухин С. П., Бейлина Н. Ю. Смоляной (сланцевый) кокс и перспективы его применения в производстве конструкционных углеродных материалов. Цветные металлы. 2001. № 5. С. 40.
4. Бейлина Н. Ю. Проблемы сырья для конструкционных графитов атомно-энергетического комплекса. Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2010. Т.53. №10. С.107-115
5. Бейлина Н. Ю., Петрович Н. И., Селезнев А. Н., Свиридов А. А. Получение и промышленное использование коксов изотропной структуры на основе сланцевых смол. Химия твердого топлива. 2005. № 4. С. 54–60.
6. Бейлина Н. Ю., Глаголева О. Ф. Опыт использования смесового сырья для получения коксов улучшенной структуры. Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 5. С. 6–10.
7. Петров А. В., Бейлина Н. Ю. Получение коксов с пониженным содержанием серы из прямогонного гудрона и их применение для производства искусственных графитов Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 95–97.
8. Петров А. В., Чеблакова Е. Г., Бейлина Н. Ю. Некоторые аспекты механизма удаления серы в процессе коксования прямогонного нефтяного сырья в присутствии углеродных добавок. Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 6. С. 55–58.
9. Бейлина Н. Ю., Добрякова Н.Н., Озеренко А.А., Антонюк С. Н., Никишин Д. В. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе. Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2025. Т. 68. № 6. С. 106–116.
10. Бейлина Н. Ю., Мизитов Е. Л., Бубненко И. А. Влияние природы и степени анизотропии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами. Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 49–56.
11. Бейлина Н. Ю., Петров А. В., Терентьев А. А. Физико-химические особенности выбора сырьевых источников для производства углеродных материалов. В сборнике: Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита - 60 лет. АО «НИИГрафит». Москва, 2020. С. 7–18.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПО ФОТОИЗОБРАЖЕНИЯМ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

**Д.А. Левашов, М.Ю. Доломатов, В.П. Запорин,
И.В. Казаев, О.А. Белотелов**

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: В настоящее время в мире отмечается повышенный спрос на углеродные материалы с различной степенью анизотропии, которые можно получать из сырья с высоким содержанием углерода, например пиролизных и каменноугольных смол, малосернистых вакуумных нефтяных остатков, крекинг-остатков и др. (1, с. 137-180). Анизотропные углеродные материалы характеризуются низким коэффициентом теплового расширения (КТР), высокой плотностью, низкой удельной площадью поверхности и высокой электропроводностью (2, с. 250-267; 3, с. 26-32; 4, с. 607-615). Данные свойства позволяют применять анизотропные углеродные материалы в качестве перспективных компонентов при производстве электродов, анодных материалов для аккумуляторов, материалов для суперконденсаторов и литий-ионных батарей (2, с. 250-267; 5, с. 513-517).

Известно, что углеродные материалы с анизотропной структурой образуются путем формирования жидкокристаллической мезофазы дискотического типа. (6; 7, с. 5-11). Интервал температур мезофазного превращения зависит от ряда факторов, таких как температурные условия и длительность проведения процесса, а также химический состав сырья (8, р. 1833–1844).

В этой связи интерес представляют методы оценки степени анизотропии полученных структур при различных температурно-временных режимах процесса.

В настоящее время одним из основных способов оценки качества углеродных материалов является метод по ГОСТ 26132-84. Сущность данного метода заключается в оценке качества микроструктуры углеродных материалов путем визуального сравнения изображений. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивают субъективно в баллах по преобладающей структурной составляющей (6).

Данный метод является трудоемким, субъективным, так как основан на контроле различных по морфологии структурных элементов жидкокристаллической мезофазы твердых образцов углеродных материалов в поляризационном микроскопе, при этом время определения анизотропии одного образца достигает до 48 часов. В этой связи актуальна разработка экспресс метода оценки анизотропии углеродных материалов.

Известны способы определения анизотропии по фотоизображениям

материала в поляризованном свете, например, анализ изображений в цифровой форме оптической структуры и пористости нефтяного кокса. Этот способ основан на анализе бинарных фотоизображений углеродных материалов по геометрическим параметрам структуры. Эта задача является трудоемкой и сложной, так как зависит от субъективной оценки экспериментатора.

Целью работы является исследование возможности определения степени анизотропии по фотоизображениям, полученным оптической микроскопией в поляризованном свете.

Задачей исследования являлись получение образцов углеродных материалов и изучение зависимости степени анизотропии от температурно-временных условий получения углеродных материалов

Методы: Образцы углеродных материалов были получены на лабораторной установке термолиза, которая представляет из себя изотермический микрореактор объемом 70 мл из вольфрамового стекла. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в течение 30-240 мин от начала выхода на температурный режим.

Некоторые снимки, отражающие основные стадии формирования мезофазы при различных температурно-временных режимах, представлены в табл. 1.

Предлагаемый способ оценки степени анизотропии углеродных материалов основан на определении яркости фотоизображения. Основой для этого является эффект взаимодействия жидкого кристалла с поляризованным светом. Пропускание света будет зависеть от взаимной ориентации анизотропного материала и направления поляризации света [9, с. 848]

В предлагаемом способе степень анизотропии определяется по фотоизображению, как отношение площади анизотропной жидкокристаллической фазы, к площади изотропной среды с пониженной яркостью

В качестве критерия анизотропии выбрана колориметрическая оценка яркости согласно формуле (1).

$$B = \frac{683 \times \int_{380}^{780} \Phi(\gamma) \times V(\gamma) \times d\gamma}{S\omega}, \quad (1)$$

где $\Phi(\gamma)$ – мощность светового пучка,

$V(\gamma)$ – относительная спектральная чувствительность глаза к излучению с длиной волны γ ,

S – площадь поверхности,

ω – телесный угол.

В качестве критерия анизотропии предложена зависимость (2).

$$\begin{aligned} B &< B_c, \\ B &> B_c. \end{aligned} \quad (2)$$

Эти неравенства (2) позволяют разделить изотропную и анизотропную фазу на фотоизображении.

Площадь анизотропной среды измеряется как сумма площадей участков на снимке, имеющих определенную яркость, характерную для отраженного поляризованного света. Площадь изотропной среды измеряется как сумма площадей участков на снимке, имеющих определенную яркость, характерную для изотропной среды, не взаимодействующей с поляризованным светом.

Общая площадь изображения определяется по зависимости (3).

$$S = S_a + S_{iso}, \quad (3)$$

Площадь анизотропной фазы измеряется по зависимости (4)

$$S_a = \int_{B_c}^{B_{max}} S(N) dN \approx \sum_{i=1}^N S_i(N), \quad (4)$$

Площадь изотропной фазы измеряется по зависимости (5).

$$S_{iso} = \int_0^{B_c} S(N) dN \approx \sum_{i=1}^N S_i(N), \quad (5)$$

Степень анизотропии определяли по формуле (6).

$$\alpha = \frac{S_a}{S} \times 100, \quad (6)$$

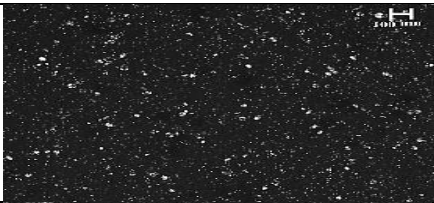
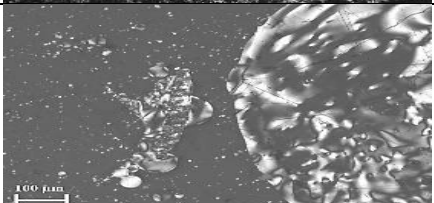
При обработке изображений на компьютере площадь оценивается по яркости пикселей фотоизображения в черно-белом или цветном варианте.

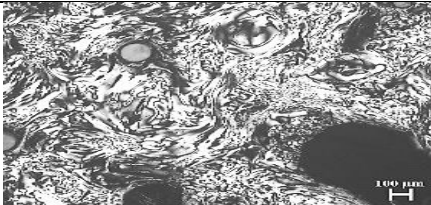
Для оценки степени анизотропии была составлена выборка из фотоизображений 367 образцов различных по структуре и составу углеродных материалов.

Результаты: Используя выражения (1-5) обработан массив из 367 изображений. Результат оценки степени анизотропии ряда характерных образцов, отражающих основные стадии формирования мезофазы, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Результат исследования ряда характерных образцов, отражающих основные стадии формирования мезофазы

№ образца	Температура нагрева, °С	Время нагрева, ч	Степень анизотропии, %	Фотоизображение структуры материала
1	500	0.5	2.5	
3	450	3.0	8.0	
5	480	3.0	13.0	

№ образца	Температура нагрева, °С	Время нагрева, ч	Степень анизотропии, %	Фотоизображение структуры материала
10	500	4.0	38.0	

Закключение: Показана возможность определения степени анизотропии углеродных материалов по оптическим параметрам их фотоизображений в поляризованном свете. Приведены результаты определения степени анизотропии образцов, полученных из разных видов сырья при различных температурно-временных параметрах.

1. Установлены адекватные зависимости между степенью анизотропии и оптическому параметру фотоизображения в поляризованном свете – яркостью.

2. Предлагаемая методика отражает процессы формирования жидкокристаллической мезофазы в углеродных материалах и может быть использована в различных технологиях для экспрессного определения степени анизотропии углеродных материалов.

Список литературы

1. Zhang Z., Lou B., Zhao N., Yu E., Wang Z., Du H., Chen Z., Liu D. Co-carbonization behavior of the blended heavy oil and low temperature coal tar for preparation of needle coke. *Fuel*. 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121139. p. 137-180
2. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Pyagay I.N. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin. *Fuel*. 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122265. p. 250-267
3. Wu J., Yang T., Song Y., Ma Z., Tian X., Liu Z. Preparation of disordered carbon for alkali metal-ion batteries by pitch molecular modification. *Carbon*. 2024. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118937. p. 26-32
4. Lum L., Tan D., Tan C.W., Tay B.K. Electromagnetic crosstalk isolation with transferred vertically aligned carbon nanotube arrays through thermocompression bonding. *Carbon*. 2024. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118943. p. 607-615
5. Zhang Y., Liu X., Tian M., Zhu Y., Hua C., Zhao X. Generation and characterization of coal-based needle coke produced by the co-carbonization of coal liquefaction pitch and anthracene oil. *RSC Adv*. 2022. DOI: 10.1039/D2RA03602A. p. 513-517
6. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – Введ. 1985-07-01. – М.: Стандартинформ, 1985.
7. Xu X., Cui L., Shi J., Liu J., Zhu Y., Tian Y., Ma M., Liu T., Zheng H., Li D. Effects of co-carbonization of medium and low temperature refined pitch and high temperature refined pitch on the structure and properties of needle coke. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2023. Vol. 169. P. 105783. p. 5-11
8. Kim J.-J., Lee S.-H., Youn U.-S., Gwon S.-U., Byun T.-S., Roh J.-S. Effect of mesophase formation from quinoline insoluble-containing coal tar pitch on physical properties of carbon blocks. *Carbon Lett*. 2024. Vol. 34. P. 1833–1844.
9. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2021. – 848 с

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

С.Е.Алексеева¹, А.А.Низамов²

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань

Введение: Актуальность данной работы обусловлена растущим спросом на специализированные виды нефтяного кокса – в первую очередь игольчатый кокс – в условиях ускоренного развития чёрной металлургии, электродной и атомной промышленности России. Нефтяной кокс представляет собой твёрдый углеродистый материал, образующийся в ходе высокотемпературной переработки тяжёлых остатков нефти (гудрона, вакуумного газойля) без доступа кислорода (1, с. 15). Особое место среди нефтяных коксов занимает игольчатый кокс – продукт с уникальной анизотропной микроструктурой, обеспечивающей исключительно низкий коэффициент термического расширения (КТР) и высокую электропроводность (2, с. 790).. Именно эти характеристики делают его незаменимым сырьём для производства высококачественных графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей.

Целью настоящей работы является анализ физико-химических основ формирования структуры игольчатого кокса, исследование влияния параметров процесса замедленного коксования на его ключевые свойства, а также определение требований к качеству сырья для получения кокса с нормируемыми характеристиками. Задачи исследования: систематизировать литературные данные о механизме образования мезофазы; установить зависимость КТР и удельного электросопротивления кокса от условий коксования; оценить перспективы отечественного производства игольчатого кокса.

Методы: Исследование выполнено на основе систематического анализа и обобщения отечественных и зарубежных публикаций за период 2018–2024 гг. Проведён сравнительный анализ структурных характеристик коксов, полученных из сырья различного состава – нефтяных гудронов и тяжёлых газойлей каталитического крекинга – при различных режимах замедленного коксования: температуре на входе в камеру 480–510 °С, избыточном давлении 0,15–0,40 МПа, коэффициенте рециркуляции 1,0–1,8. Структурные характеристики коксов оценивались методами рентгенофазового анализа, оптической микроскопии в поляризованном свете для визуализации мезофазы, а также измерением КТР и удельного электросопротивления по стандартным методикам.

Результаты: Формирование игольчатой структуры кокса определяется поведением нефтяной дисперсной системы (НДС) при карбонизации. Ключевым промежуточным продуктом является жидкокристаллическая мезофаза – дискотические молекулы полиароматических углеводородов

(ПАУ), ориентированные в слоистые надмолекулярные ансамбли. При нагреве гудрона выше 420 °С молекулы ПАУ конденсируются и формируют анизотропные сферолиты мезофазы, которые при слиянии образуют протяжённые домены с высокой степенью упорядоченности. Именно степень развитости мезофазы и её коалесценция до затвердевания коксового массива определяют анизотропию конечного продукта (3, с. 22).

Основным параметром качества сырья для получения игольчатого кокса служит содержание асфальтенов (не более 3 мас.%) и серы (не более 0,5 мас.%), поскольку асфальтены препятствуют формированию однородной мезофазы, а сера при графитизации вызывает эффект «пуффинг» – объёмное расширение структуры. Высокое соотношение Н/С (не менее 0,065) и низкое содержание смол Гинзбурга – Гомберга также благоприятны для получения кокса с низким КТР.

Анализ литературных данных позволил установить характерные диапазоны свойств игольчатого кокса в сопоставлении с анодным и топливным коксом (таблица 1).

Сравнительные характеристики нефтяных коксов различного назначения

Показатель	Игольчатый	Анодный	Топливный
Содержание серы, мас.%	< 0,5	0,5–3,0	3,0–6,0
КТР (20–120 °С), $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,3–1,5	3–5	–
Уд. эл. сопр., мкОм·м	4–8	30–60	–
Зольность, мас.%	< 0,1	< 0,3	< 0,8
Выход летучих, мас.%	6–9	9–14	10–18

Из таблицы видно, что игольчатый кокс принципиально отличается от анодного и топливного по значению КТР и удельному электросопротивлению, что объясняется высокой степенью ориентационного порядка графитоподобных плоскостей вдоль оси частицы. Именно низкое удельное электросопротивление (4–8 мкОм·м) позволяет использовать изготовленные из него электроды в дуговых печах при токовых нагрузках до 100 кА без критических тепловых потерь.

Технологические параметры замедленного коксования существенно влияют на качество получаемого продукта. Повышение температуры на входе в коксовую камеру с 490 до 510 °С увеличивает степень поликонденсации ПАУ и способствует формированию протяжённых анизотропных доменов, снижая КТР с 2,5 до $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Увеличение коэффициента рециркуляции с 1,1 до 1,6 обогащает рабочую смесь ароматическими фракциями, что также благоприятно для мезофазообразования. Давление в камере 0,20–0,25 МПа создаёт оптимальные условия для удержания лёгких дистиллятов и одновременно не препятствует росту сферолитов мезофазы до размеров 50–200 мкм, характерных для высококачественного игольчатого кокса.

Проблема отечественного производства игольчатого кокса приобрела стратегическое значение: потребности сталелитейной отрасли России в данном материале покрываются преимущественно за счёт импорта из Китая, Японии и США (2, с. 789). Научные исследования, проводимые на кафедре технологии нефти и газа УГНТУ совместно с АО «Газпром нефть — ОНПЗ», подтвердили техническую возможность получения игольчатого кокса на существующих установках замедленного коксования при соответствующей корректировке сырья и режимов эксплуатации (4, с. 44). Ключевым условием при этом является вовлечение в переработку малосернистых ароматизированных остатков каталитического крекинга с индексом корреляции не менее 80.

Заключение: В ходе работы систематизированы физико-химические основы формирования игольчатого кокса в процессе замедленного коксования нефтяных остатков. Установлено, что ключевым фактором получения кокса с низким КТР ($< 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) и удельным электросопротивлением менее 8 мкОм·м является развитая ориентированная мезофаза, формируемая при температуре 490–510 $^{\circ}\text{C}$, давлении 0,20–0,25 МПа и коэффициенте рециркуляции 1,4–1,6. Сырьём для производства должны служить малосернистые ($S < 0,5 \text{ мас.}\%$) высокоароматизированные остатки с низким содержанием асфальтенов ($< 3 \text{ мас.}\%$). Полученные результаты соответствуют общей тематике конференции «Сюняевские чтения» и могут служить основой для разработки технологических регламентов отечественного производства игольчатого кокса, необходимого для обеспечения нужд металлургической промышленности России.

Список литературы

1. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Авид Б. Получение игольчатого кокса из нефтяного и угольного сырья // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2024. Т. 17, № 6. С. 783–800.
2. Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2010. Т. 3, № 4. С. 787–800.
3. Мордухович В.Э., Запорин В.П. Влияние полимерных добавок на процесс коксования и структурообразование кокса // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, № 4. С. 18–26.
4. Валявин Г.Г., Запорин В.П., Габбасов Р.Г., Калимуллин Т.И. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению // Территория нефтегаз. 2011. № 8. С. 44–48.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Н.О. Алешин, А.А. Бахтина, В.А. Кочеткова, Р.З. Сафиева

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Введение: В работе рассматривается способ получения биоразлагаемых нетканых материалов на основе полилактида (ПЛА) методом электроформования из раствора в хлороформе. Для направленной модификации свойств полимерной матрицы в состав вводились асфальтены, фуллереновая чернь (ФЧ). Обоснована возможность применения полученных материалов в нефтегазовом секторе (2, с. 176), медицине (1, с. 105) и агропромышленном комплексе. Предложена методика прогнозирования физико-химических характеристик полученных материалов с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что анализ колебательных переходов функциональных групп позволяет оперативно определять эксплуатационный потенциал композитов.

ПЛА является одним из наиболее перспективных биodeградируемых материалов, однако его чистое применение часто ограничено недостаточной функциональностью. В данной работе предлагается создание композиционных нетканых структур, модифицированных наноразмерными и активными добавками.

Методы: Наиболее простым методом формирования волокон является электроформование из раствора. В качестве растворителя использовали хлороформ, обеспечивающий оптимальную вязкость и поверхностное натяжение растворов ПЛА. Получали образцы на основе ПЛА с добавлением модификаторов. В качестве модификаторов были выбраны асфальтены, для повышения адсорбционной способности и гидрофобности, ФЧ, для придания антиоксидантных свойств и структурного упрочнения, а также повышения сорбционной способности материалов (3, с.1389; 4, с. 5).

Результаты: Полученные нетканые материалы обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью. Фуллерены и их производные действуют как фотосенсибилизаторы. Под воздействием света фуллерены переводят окружающий кислород в активную форму, которая является мощнейшим бактерицидным агентом. Кроме того, ФЧ может выступать сорбентом для токсинов, выделяемых микроорганизмами, происходит разрушение клеточных мембран бактерий и грибов через окислительный стресс (5, с. 245-247).

Важным этапом работы стало использование ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для дальнейшего контроля качества и прогнозирования свойств волокон. Метод основан на анализе взаимодействия ИК-излучения с многоатомными молекулами композита. По

положению и интенсивности характерных полос поглощения можно определять: степень взаимодействия полимера с наполнителем (например, по сдвигу полос карбонильных групп ПЛА); концентрацию активных групп; физические характеристики, такие как степень кристалличности, влияющая, например, на скорость биоразложения.

Взаимодействие фуллеренов с ПЛА-матрицей проявляется в смещении характеристических полос полимера, что указывает на стабильность композита и равномерность распределения добавки.

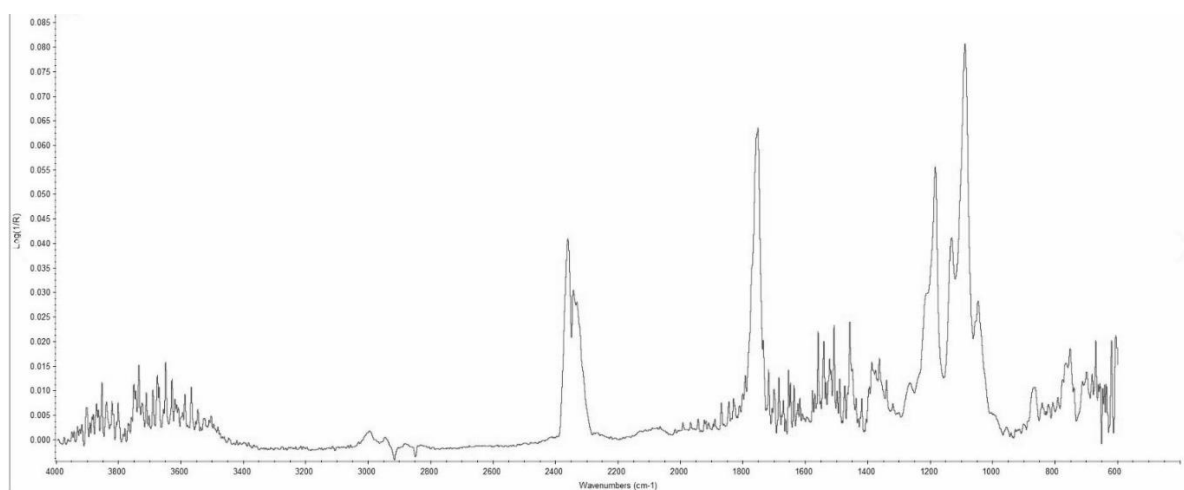


Рисунок 1. ИК-спектр нетканого материала

Такой аналитический подход позволяет с высокой точностью прогнозировать поведение материала в агрессивных средах или живых тканях на основе данных о его молекулярном строении.

Такие материалы могут найти применение в нефтегазовой отрасли: волокна, модифицированные асфальтенами, проявляют высокую «олеофильность», что делает их идеальными сорбентами для ликвидации разливов нефти; медицине: материалы с фуллереновыми структурами могут применяться как биodeградируемые повязки для лечения сложных ран, обеспечивая антисептический эффект (6, с. 17-19); сельском хозяйстве: агротекстиль на основе ПЛА обеспечивает защиту растений и постепенное высвобождение активных добавок в почву, полностью разлагаясь по окончании сезона.

Заключение: Разработанная технология электроформования модифицированных ПЛА-волокон в сочетании с методом прогнозного анализа открывает возможности для создания «умных» материалов. Возможность быстрой оценки свойств по спектральным характеристикам существенно сокращает цикл разработки и внедрения новых продуктов в высокотехнологичные отрасли промышленности.

Список литературы

1. Кочеткова В.А., Сафиева Р.З., Ольхов А.А., Станишевский Я.М., Ультраволокнистые биополимерные материалы на основе полилактида и озонида //Труды Российского Государственного Университета нефти и газа имени И.М. Губкина, 1 (314), 2024, 98-107.
2. Кочеткова В. А., Сафиева Р. З., Рошин Е. А., Кравченко М. Н., Ольхов А. А. Перспективы применения материалов на основе биополимера полилактида в нефтегазовой отрасли // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина. — 2025 — № 2 (319). — С. 164–173.
3. Малахов С. Н., Чвалун С. Н. Получение нетканых материалов электроформованием расплава полилактида для удаления масляных загрязнений из воды //Журнал прикладной химии. – 2019 – Т. 92 – №. 11 – С. 1388-1393.
4. Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Самойлов Н.А., Ищенко А.А., Берлин А.А. Биodeградируемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения // Патент RU 2714079 С1. – Оpubл. 11.02.2020.
5. Куц С. Д., Куюнко Н. С. Фуллереновая чернь: строения, свойства и возможные применения // Журнал общей химии, 2011. Т. 81. Вып. 2, 245–253.
6. А. А. Белов. Новые текстильные перевязочные материалы на основе биodeградируемых полимеров, содержащих протеиназы, для лечения ран и ожогов. Раны и раневые инфекции / А. А. Белов, А. А. Ванюшенкова, Э. Э. Досадина, А. А. Ханафина // Журнал им. проф. Б. М. Костюченка. – 2013. – Т.2, №5. – С. 134–145.

ОЦЕНКА РИСКА ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ ОСАДКОВ ПРИ ГАЗОВОМ ПНП И ЕГО СВЯЗЬ С КАЧЕСТВОМ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ КАК ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Х.Г. Аль-Дахеш, А.А. Азеев

Институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет,
г. Красноярск

Введение: Повышение нефтеотдачи пластов (ПНП) методами газового воздействия является одним из наиболее эффективных подходов к интенсификации добычи нефти, обеспечивающим одновременно увеличение коэффициента извлечения нефти и утилизацию парниковых газов (CO₂). Однако закачка газа в пласт нарушает коллоидное равновесие нефти, инициируя выпадение асфальтеновых осадков, что приводит к снижению проницаемости коллектора и ухудшению фильтрационных характеристик (1, с. 235).

Вместе с тем асфальтены — ценное сырьё для углеродных материалов: игольчатого кокса, органическое волокно, мезофазных пеков. Высокая ароматичность и способность к термополиконденсации делают их эффективными прекурсорами (2, с. 119272). Качество получаемых углеродных материалов определяется структурно-групповым составом асфальтенов, который зависит от термодинамических условий в пласте и применяемых методов воздействия.

Цель исследования — оценка риска осаждения асфальтенов при газовом ПНП и установление взаимосвязи между изменением состава асфальтенов и качеством нефтяных остатков как прекурсоров углеродных материалов.

Методы: Оценка риска осаждения асфальтенов проводилась на основе SARA-анализа (определение массовых долей насыщенных, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов) с расчётом индекса коллоидной нестабильности (CII) — основного screening-критерия склонности нефти к образованию осадков (3, с. 105).

Для термодинамической оценки условий осаждения при закачке CO₂ применялась модель на основе параметров растворимости Ганзена (HSP), позволяющая количественно оценить совместимость асфальтенов с матричной средой. Расстояние растворимости R_a рассчитывалось по формуле (4, с. 2085):

$$R_a^2 = 4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2, \quad (1)$$

где δ_d , δ_p , δ_h — дисперсионная, полярная и водородно-связная компоненты параметра растворимости. При $R_a > R_0$ (радиус взаимодействия) фиксируется начало выпадения асфальтенов. Оценка пригодности нефтяных остатков как прекурсоров углеродных материалов включала элементный

анализ, ИК-спектроскопию и определение углеродного остатка по Конрадсону (CCR).

Результаты и обсуждение: Закачка CO_2 вызывает снижение плотности и поверхностного натяжения нефти, изменение растворяющей способности среды и создание условий для флокуляции асфальтенов. Экспериментально установлено, что наиболее значимым фактором является концентрация растворённого CO_2 , а не термобарические условия. При достижении давления смешиваемости (ММР) наблюдается максимальная добыча и одновременно пик осаждения асфальтенов (5, с. 4303).

Модель параметров Ганзена показала монотонное возрастание R_a с увеличением доли CO_2 , что свидетельствует об ухудшении совместимости асфальтенов с матрицей. Критический переход ($R_a > R_0$) соответствует начальной стадии флокуляции и зависит от SARA-состава нефти (4, с. 2085). Значения СП для исследованных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Оценка риска осаждения асфальтенов по индексу коллоидной неустойчивости

Образец	СП	Асфальтены, мас. %	Риск
Нефть А (лёгкая)	0,52	2,1	Низкий
Нефть Б (средняя)	0,78	5,8	Умеренный
Нефть В (тяжёлая)	1,12	12,4	Высокий
Нефть Г (высокосмол.)	1,35	16,7	Критический

Примечание: СП < 0,7 — стабильная система; 0,7–0,9 — пограничная; СП > 0,9 — неустойчивая (таблица 1).

Осаждение асфальтенов в пласте приводит к обогащению добываемой нефти мальтеновой фракцией и изменению структурно-группового состава остаточных асфальтенов. Показано, что асфальтены, подвергавшиеся воздействию CO_2 при повышенных давлениях, приобретают более упорядоченную структуру с повышенной степенью конденсации ароматических колец, что обусловлено селективной флокуляцией наиболее полярных высокомолекулярных фракций. В результате формируются агрегаты с повышенной ароматичностью и пониженным Н/С, что увеличивает риск коагуляции, но повышает потенциал как прекурсора углеродных материалов (6, с. 14).

Качество углеродных материалов (игольчатого кокса, органическое волокно, пеков) определяется способностью сырья к образованию мезофазы — промежуточного продукта термополиконденсации. Ключевые требования к прекурсорах: высокое содержание ароматических структур; соотношение Н/С в пределах 0,5–0,8; содержание серы менее 0,5 мас. %; суммарное содержание V+Ni менее 50 ppm (7, с. 152).

Сопоставление критериев риска осаждения с требованиями к прекурсорах позволяет сформулировать комплексный подход: нефти с СП

0,7–1,0, содержанием асфальтенов 5–10 мас. % и ароматических соединений более 30 мас. % наиболее перспективны для комбинированного применения газового ПНП и производства углеродных материалов. Газовое ПНП обеспечивает приемлемую нефтеотдачу с контролируемым осаждением, а получаемые остатки обладают оптимальным составом для коксования (8, с. 68).

Полученные закономерности будут верифицированы на нефти месторождения Насирия (Ирак), характеризующейся повышенным содержанием асфальтенов и смол.

Такие асфальтены могут служить сырьём для получения игольчатого кокса с низким коэффициентом теплового расширения.

Заключение: Установлена взаимосвязь между риском осаждения асфальтенов при газовом ПНП и качеством нефтяных остатков как прекурсоров углеродных материалов. Механизмы выпадения асфальтенов, инициируемые закачкой CO₂, обуславливают селективное изменение структурно-группового состава: образуются агрегаты с повышенной ароматичностью, что повышает их потенциал как сырья для углеродных материалов, но усугубляет кольматацию пласта. Предложен комплексный подход к оценке пригодности нефтей на основе СП, параметров Ганзена и SARA-анализа, позволяющий прогнозировать технологические риски и оптимизировать качество сырья для коксования. Дальнейшие исследования направлены на экспериментальную верификацию на образцах нефтей Восточной Сибири.

Список литературы

1. Srivastava R.K., Huang S.S. Asphaltene deposition during CO₂ flooding // J. Petrol. Sci. Eng. 1997. Vol. 18. P. 235–248.
2. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // Fuel. 2021. Vol. 285. P. 119272.
3. Yen A., Yin Y.R., Asomaning S. Evaluating asphaltene solubility and quality of gas oil blends // Petrol. Sci. Technol. 2001. Vol. 19. P. 105–115.
4. Huang Y., Liang Y. Prediction of asphaltene deposition risk in CO₂-EOR using Hansen solubility parameters // Fuel. 2025. Vol. 376. P. 132084.
5. Zhang Y., et al. Investigating asphaltene precipitation... // Sustainability. 2024. Vol. 16. P. 4303.
6. Shishovan V.A., Mushrush G.W., Marshall A.G. Petroleomics: Asphaltene structure and function // Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer, 2007. P. 1–14.
7. Kim C.J. Preparation of needle coke from petroleum by-products // J. Ind. Eng. Chem. 2013. Vol. 19. P. 152–157.
8. Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B. Petroleum residue upgrading via delayed coking: a review // Can. J. Chem. Eng. 2007. Vol. 85. P. 68–78.

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Д.А. Бурчак¹, А.В. Сусликов², Б.С. Жирнов³, Д. Д. Тимофеева⁴

Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате,
г. Салават

Введение: Проблема утилизации отходов нефтепереработки и нефтехимии является одной из приоритетных в контексте перехода к малоотходным и экологически безопасным технологиям. К числу крупнотоннажных отходов, образующихся в процессе термической переработки тяжелого углеводородного сырья, относится углеродистый остаток пиролиза битуминозной нефти (1, с. 45-47). Данный материал, характеризующийся высоким содержанием углерода и определенной пористостью, может служить ценным вторичным ресурсом для получения адсорбентов, используемых в системах водо- и газоочистки (2, с. 19-21).

Эффективность применения сорбционных материалов в значительной степени определяется их структурно-механическими характеристиками, среди которых ключевую роль играет гранулометрический состав (3, с. 47-49). Размер частиц напрямую влияет на кинетику сорбции, доступность внутренней поверхности пор для молекул адсорбата, а также на гидродинамические параметры процесса при использовании материала в динамических условиях (фильтрационных колоннах) (4, с. 14-15). Несмотря на растущий интерес к твердым остаткам как к сырью для сорбентов, вопросы влияния фракционного состава на их адсорбционную способность остаются недостаточно изученными, что сдерживает разработку научно обоснованных рекомендаций по их промышленному применению (5, с. 42-43).

Целью данной работы является анализ гранулометрического состава углеродистого остатка пиролиза битуминозной нефти и его влияния на адсорбционные свойства получаемого сорбента. В рамках исследования решались задачи фракционирования исходного материала и анализа распределения частиц по размерам как основы для последующей оценки сорбционной активности по отношению к модельным загрязнителям (например, фенолу).

Методы: Объектом исследования служил углеродистый остаток, полученный при пиролизе битуминозной нефти. Гранулометрический анализ проводили методом механического рассеива с набором стандартных сит с размерами ячеек: 0,5; 1,0; 1,4; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 и 5,5 мм. Навеску исходного материала массой около 1000 г разделяли на фракции последовательным просеиванием. Каждую фракцию взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Потери массы при рассеиве не превышали 1,5 % мас.

Результаты: В ходе эксперимента был произведен рассев углеродистого остатка по фракциям и составлен материальный баланс. Результаты обработали с построением гистограммы распределения частиц по размерам – графическое распределение выхода фракций в зависимости от размера частиц (рисунок 1).

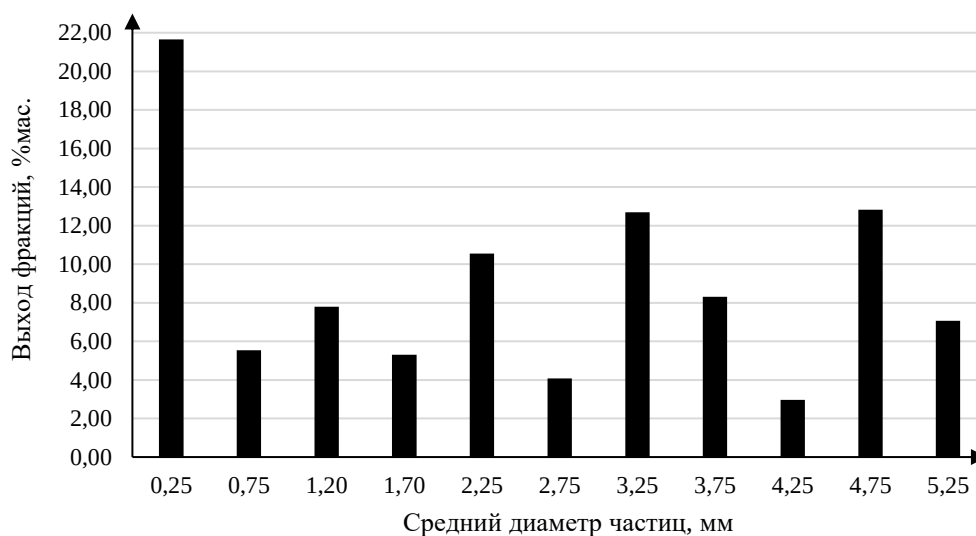


Рисунок 1. Графическое распределение выхода фракций в зависимости от размера частиц.

На основании данных рисунка 1 можно сделать следующие выводы относительно гранулометрического состава исследуемого углеродистого остатка:

1) преобладание мелкодисперсной фракции: наибольшую долю в составе пробы занимает фракция менее 0,5 мм, составляющая 21,6 % мас. от общей массы. Суммарное содержание частиц размером до 1 мм (фракции 1 и 2) достигает 27,1 % мас., что подтверждает высокую склонность материала к истиранию или наличие в исходном сырье значительного количества мелких частиц;

2) распределение крупных фракций: среди частиц размером более 3 мм наблюдается два заметных пика: фракции 3–3,5 мм (12,7 % мас.) и 4,5–5 мм (12,8 % мас.). Это указывает на не монодисперсный характер материала, содержащего стабильные по размеру конгломераты или частицы, устойчивые к разрушению;

3) неравномерность гранулометрического состава: наименьший выход зафиксирован для фракций 2,5–3 мм (4,1 % мас.) и 4–4,5 мм (3,0 % мас.). Такая неравномерность может быть связана с особенностями режима пиролиза или условиями последующего дробления материала;

4) технологические потери: потери при расसेве составили 1,2 % мас., что находится в пределах допустимой нормы для данного вида анализа и не оказывает существенного влияния на достоверность полученных данных.

Заключение: Исследуемый углеродистый остаток характеризуется широким и неравномерным гранулометрическим составом с преобладанием тонкодисперсных частиц (менее 0,5 мм). Полученные данные распределения фракций являются основой для дальнейшего изучения влияния размера частиц на адсорбционные свойства и необходимы для выбора оптимального класса крупности при разработке технологии получения сорбента. В последующих работах планируется оценить адсорбционную активность выделенных фракций по отношению к фенолу и другим органическим загрязнителям (6, с. 42-48).

Список литературы

1. Применение адсорбентов в промышленности и новые тенденции /Д.А. Бурчак, Е.С. Демиденко, Б.С. Жирнов, Д.Д. Тимофеева // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2026: материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 70-летию Института нефтепереработки и нефтехимии УГНТУ в г. Салавате / редкол.: Н. Г. Евдокимова и др. - Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2026. – С. 45-47.
2. К вопросу утилизации углеродистого остатка пиролиза битуминозной нефти // Д.А. Бурчак, Б.С. Жирнов, А.В. Сусликов, Е.С. Демиденко, Л.А. Ишкинина, М.С. Чернова, К.Р. Шайсултанова, А.В. Коробкова // Передовые инженерные решения в нефтепереработке и нефтехимии – 2025: материалы Всероссийской научно-практической конференции / редкол.: Н.Г. Евдокимова и др. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2025. – С. 19-21.
3. Исследование распределения частиц по размерам в углеродистом остатке пиролиза битуминозной нефти для создания сорбционных материалов /Д.А. Бурчак, А.Е. Еременко, Б.С. Жирнов, Д.Д. Тимофеева, А.В. Коробкова // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2026: материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 70-летию Института нефтепереработки и нефтехимии УГНТУ в г. Салавате / редкол.: Н. Г. Евдокимова и др. - Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2026. – С. 47-49.
4. Применение углеродистого остатка переработки тяжелой нефти для получения углеродного адсорбента / Д.А. Бурчак, Б.С. Жирнов, А.В. Сусликов // Большая химия: материалы III Международной молодежной научно-технической конференции (4 декабря 2025 года) / под общ. ред. П.Н. Шадрин. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2025. – С. 14-15.
5. Влияние гранулометрического состава на адсорбционные свойства сорбента на основе углеродистого остатка пиролиза битуминозной нефти / Д.А. Бурчак, А.В. Сусликов, Б.С. Жирнов, Д. Д. Тимофеева // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2026: материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 70-летию Института нефтепереработки и нефтехимии УГНТУ в г. Салавате / редкол.: Н. Г. Евдокимова и др. - Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2026. – С. 42-43.
6. Исследование динамики адсорбции фенола на активированном угле /Д.А. Бурчак, Б.С. Жирнов, Ф.Р. Муртазин, А.В. Сусликов, Ф.Р. Опарина, П.В. Кугатов, Л.А.Ишкинина // Научно-технический и производственный журнал «Кокс и химия». - 2025. - №8. - С. 42-48.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДОРОЖНОГО БИТУМА

С.В. Вишневская, О.Ю. Белоусова

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г.Уфа

Введение: В Российской Федерации наблюдается устойчивое снижение качества нефтяных дорожных битумов, вызванное ухудшением свойств перерабатываемого сырья. Поэтому асфальтобетонные покрытия становятся менее долговечными, склонны к колеобразованию и низкотемпературному трещинообразованию (1, с. 239). Один из эффективных способов повышения эксплуатационных свойств – модификация битума полимерами. Однако применение дорогостоящих блоксополимеров (стирол-бутадиен-стирол) экономически затратно. В связи с этим актуальным является поиск доступных полимерных добавок, в частности низкомолекулярного полиэтилена (далее НМПЭ) – отхода производства или вторичного полимера, способного улучшить как высокотемпературную устойчивость, так и низкотемпературную эластичность битума (2, с. 164).

Целью данной работы является экспериментальное изучение влияния низкомолекулярного полиэтилена в концентрациях 1–5 % масс. на физико-химические свойства дорожного битума марки БНД 70/100 и оценка его устойчивости к термическому старению.

В данной работе были поставлены и решались задачи:

- 1) Проанализировать физико-химические показатели для исходного битума марки БНД 70/100 и сравнить его с ГОСТ 33133–2014;
- 2) Приготовить модифицированные образцы битума с добавкой НМПЭ от 1 до 5 % масс. с шагом в 1 %;
- 3) Определить для каждого образца глубину проникания иглы (пенетрацию) при 25 °С, температуру хрупкости по Фраасу, температуру размягчения по методу «кольцо и шар», растяжимость (дуктильность) при 25 °С;
- 4) Провести ускоренное старение по методу RTFOT (ГОСТ 33140–2014) и оценить изменение массы, температуры размягчения и температуры хрупкости после старения;
- 5) Сравнить полученные показатели с требованиями ГОСТ Р 52056–2003 (для полимерно-битумных вяжущих).

Методы: Объект исследования – битум нефтяной дорожный марки БНД 70/100 и низкомолекулярный полиэтилен, температура плавления которого варьируется в диапазоне от 120–130 °С). Исходный битум имел следующие характеристики (табл. 1), не полностью соответствующие ГОСТ 33133–2014 по пенетрации и температуре размягчения.

Методика приготовления: битум нагревали до 150–160 °С, добавляли НМПЭ, предварительно нагретый до 130 °С, в количестве 1–5 % масс. от массы битума (шаг 1 %). Смесь перемешивали при 150–160 °С в течение 30 минут. После образцы постепенно охлаждали в выключенном сушильном шкафу (3, с.3)

Методы испытаний выполнялись по стандартам:

- 1) пенетрация – ГОСТ 33136–2014 (пенетромтр ПБА-1ФМ);
- 2) температура хрупкости по Фраасу – ГОСТ 33143–2014;
- 3) температура размягчения (КиШ) – ГОСТ 33142–2014 (аппарат КиШ-20М4);
- 4) дуктильность – ГОСТ 33138–2014 (дуктилометр ДБ-150);
- 5) старение (RTFOT) – ГОСТ 33140–2014 (аппарат ПСБ-10, 165 °С, 85 мин).

Результаты:

Таблица 1

Результаты исследований исходного битума БНД 70/100

Показатели	Результаты	ГОСТ 33133-2014
Пенетрация при 25 °С	54	71-100
Температура хрупкости, °С	-18	Не более -18
Температура размягчения, °С	46,4	Не менее 47
Дуктильность при 25 °С, см	150+	Не менее 62
Изменение массы образца после старения	0,28	Не более 0,6
Изменение температуры размягчения после старения, °С	4,7	Не более 7
Температура хрупкость после старения, °С	-18	Не более -15

Таблица 2

Результаты исследований БНД 70/100 с НМПЭ

Показатели	ГОСТ Р 52056-2003	Количество добавки				
		1%	2%	3%	4%	5%
Пенетрация	Не менее 60	67	67	66	61	60
Температура хрупкости, °С	Не выше -20	-20	-22	-22	-22	-23
Температура размягчения, °С	Не менее 54	46,4	47,5	47,8	53	54,2
Дуктильность, см	Не менее 25	150+	150+	150+	109,7	81,3
Старение, %	Не регламентируется	0,22	0,22	0,26	0,26	0,18
Температура хрупкость после старения, °С	Не регламентируется	-17	-16	-14	-12	-11
Изменение температуры размягчения после старения, °С,	Не регламентируется	7,8	6,5	8,4	3,4	6

Из приведенных в таблице 2 данных можно сделать вывод, что композит с НМПЭ регламентируется по старому действующему ГОСТ Р 52056-2003, так как основываясь на значении пенетрации (от 60 до 67 пунктов), полученный композит подходит под марку полимер-битумного вяжущего ПБВ 60.

Исходя из этого практически все качественные показатели проходят по данному ГОСТу, кроме температуры размягчения у 1, 2 и 3% масс. добавки. Показатели старения, температуры хрупкости после старения и изменение температуры размягчения после старения по данному ГОСТу не регламентируются, они были проанализированы для набора статистических данных.

Заключение: проведенные исследования позволяют сделать вывод, что НМПЭ позволяет улучшить качество битума марки БНД 70/100 по всем исследуемым показателям. Рекомендуемая концентрация НМПЭ составила 2% масс.

Список литературы

1. Валиева А.Р., Япаев Р.Р., Ахметов А.Ф., Вишневская С.В. Сероуглеродный модификатор дорожного битума на основе вторичных продуктов и отходов процессов глубокой нефтепереработки // Нефтегазовое дело. – 2025. – № 6. – С. 236–258.
2. Емелёв В.С., Япаев Р.Р., Белоусова О.Ю. и др. Моделирование процесса получения модифицированных битумных композиций на основе нестандартных модификаторов // Нефтегазовое дело. – 2024. – № 4. – С. 161–178.;
3. Ханов А.Р., Япаев Р.Р., Мустафин И.А., Ахметов А.Ф. Способ получения полимерно-битумного вяжущего. Пат. № 2838477 С1 РФ, МПК C08L 95/00: заявл. 29.01.2024; опубл. 16.04.2025; заявитель ФГБОУ ВО «УГНТУ». Бюл. № 11.

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО И ИЗОТРОПНОГО КОКСА НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Р.Р. Габдулхаков

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
НЦ «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»,
г. Санкт-Петербург

Введение. Нефть и уголь представляют собой наиболее крупнотоннажные ископаемые виды топлива и в зависимости от спроса, геополитической ситуации, технологических изменений и решений стран-экспортеров мировая добыча угля составляет 7,5-8,0 миллиардов тонн в год, а нефти около 4 миллиардов тонн в год на 2025 год. Россия, являясь одним из лидеров по добычи и экспорту данных видов ископаемого топлива продолжает развивать угольную и нефтяную отрасли (1), несмотря на глобальные тренды на снижение использования угля и нефти и низкоуглеродную энергетику, так как это важный источник доходов и энергетической безопасности страны. С ростом добычи и переработки нефтяных и угольных ресурсов наблюдается непрерывный рост и накопление доли образующихся остаточных жидких высокомолекулярных продуктов, требующих квалифицированную переработку, при этом обеспечить полную переработку остатков возможно только с получением углеродных материалов.

Разработка теоретических основ и технологий переработки остатков пиролиза углей с получением сверхмаржинальных углеродных материалов различной структуры и специализированного назначения является глобальной и перспективной задачей науки и техники. В основе решения данной научной задачи лежит фундаментальный подход к изучению направленного формирования изотропных и мезофазных дисперсных угольных систем в процессе предварительной подготовки, термической деструкции и поликонденсации высокомолекулярных угольных фракций, в результате чего формируются мезофазные и изотропные пеки, которые различаются своими физическими состояниями. Мезофаза (2, с. 3) представляет собой жидкокристаллическое состояние пека с выраженным ориентационным порядком и в последующем формирует структурированные углеродные материалы, тогда как у изотропного пека (3, с. 2) ориентация и псевдокристалличность отсутствуют, что позволяет получить изотропный материал.

Методы. В ходе работы с целью получения игольчатого и изотропного кокса рассмотрены два способа модификации углеводородного нефтяного и угольного сырья: 1) физико-химическая модификация углеводородного сырья, заключающаяся в сольвентной экстракции каменноугольного сырья с целью формирования мезофазного пека, как сырья анизотропных игольчатых коксов

и изотропного пека, как сырья изотропного кокса; 2) физико-химическая модификация нефтяного и угольного сырья заключающаяся в совместной карбонизации углеводородных фракций с полимерами.

Результаты. Проведенные научные исследования экстрактивной подготовки угольного сырья позволяют выявить закономерности перехода и распределения α -, β -, γ -фракции в экстракт и рафинат, выбрать рациональные технологические параметры процесса экстракции, необходимые для получения каменноугольного пека с требуемым углеводородным составом и служат базой для разработки технологии его подготовки с целью получения высококачественных структурированных углеродных продуктов и изотропных углеродных материалов. На основе экстракта наработанного в ходе подготовки каменноугольного пека получен мезофазный пек, позволяющий формировать в ходе термополиконденсации игольчатый кокс с баллом микроструктуры до 5,8, одновременно в рафинате образуется изотропный пек, позволяющий формировать кокс изотропной структуры с баллом 2,7. (Рисунок 1 – Микроструктура игольчатого и изотропного кокса на основе каменноугольного пека определенная методами микроскопии в отраженном плоскополяризованном свете и сканирующей электронной микроскопии)

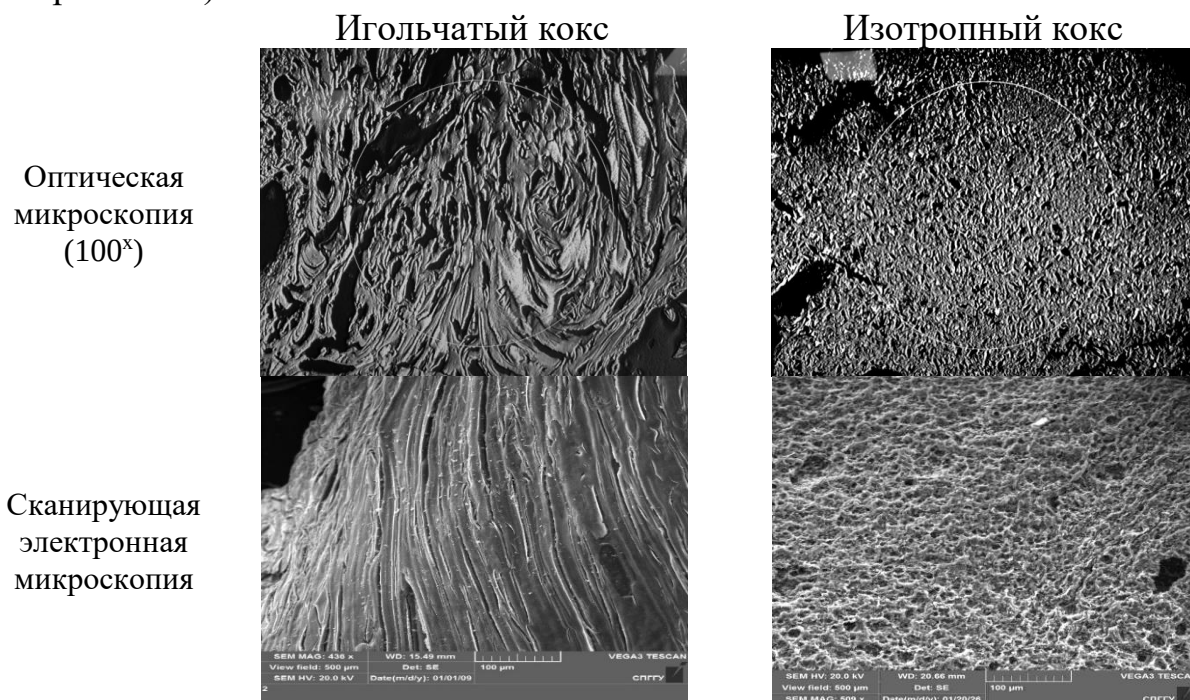


Рисунок 1. Микроструктура игольчатого и изотропного кокса определенная методами микроскопии в отраженном плоскополяризованном свете и сканирующей электронной микроскопии.

Представленная комплексная технология подготовки каменноугольного сырья и одновременного получения изотропных и анизотропных углеродных материалов на основе единого угольного источника позволяет обеспечить безостаточное производство высокомаржинальных углеродных материалов.

Проведенные научные исследования совместной карбонизации углеводородных фракций с полимерами, позволили выявить, что совместная карбонизация полиакрилонитрила (ПАН) с углеводородными фракциями различного состава оказывает существенное модифицирующее действие на результирующие физико-химические и эксплуатационные характеристики получаемых углеродных материалов, в частности изотропных коксов. Коксование нефтяного и угольного полимермодифицированного сырья приводит к значительному увеличению статической прочности изотропного кокса (для угольного сырья в 2 раза с 5,2 до 10,3 МПа, а для нефтяного в 6 раз с 2,2 до 12,6 МПа) и степени его изотропии с формированием нетипичной структуры углеродного материала за счет наличия карбонизованных частиц полимера сферической формы (4, с. 1), наблюдаемых при изучении морфологии полимермодифицированных коксов (рисунок 2). Наличие карбонизованных частиц полимера сферической формы совместно с увеличением изотропности материала обеспечивает улучшение прочностных характеристик кокса, что подтверждается большей твердостью полимерной фазы модифицированных коксов (6,95 и 6,09 ГПа для нефтяного и пекового кокса) по сравнению с коксовой фазой тех же образцов (2,48 и 2,69 ГПа).

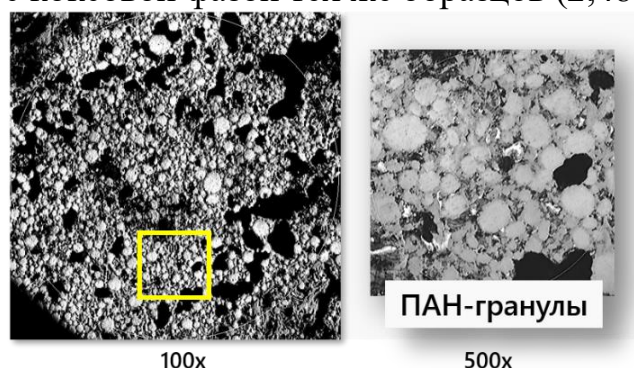


Рисунок 2. Структура углеродного материала (изотропного кокса) на основе ПАН-модифицированного углеводородного сырья.

Список литературы

1. Об энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 г. [Текст] : Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 N 1523-р (ред. от 15.02.2025)//КонсультантПлюс:сайт.URL:https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_354840/ (дата обращения: 18.05.2026). Режим доступа: Некоммерч. интернет-версия.
2. Wang M. et al. The Neglected Role of Asphaltene in the Synthesis of Mesophase Pitch // *Molecules*. 2024. Vol. 29, № 7. P. 1500 DOI: 10.3390/molecules29071500.
3. Nazarenko M.Y. et al. Production of Isotropic Coke from Shale Tar at Various Parameters of the Delayed Coking Process // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 34. P. 22173–22179 DOI: 10.1021/acsomega.1c02842.
4. Габдулхаков Р.Р., Говкелевич К.Ю., Рудко В.А. Способ получения изотропного кокса. Патент № 2861455 С1 РФ, МПК МПК C10B 55/00 (2006.01) C10B 55/02 (2006.01): заявл. 22.12.2025 : опубл. 05.05.2026; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II"

РАЗРАБОТКА ВОЛОКНИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ Е-СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ БОРА, ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

О.В. Гришель, С.М. Азаров

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Актуальность. Технологические газы нефтехимических производств содержат высокодисперсные углеродсодержащие частицы – сажу, коксовую пыль, катализаторную пыль. Температура этих газов превышает 500-600 °С, что делает невозможным применение традиционных рукавных фильтров на полимерной основе. Циклоны малоэффективны для улавливания субмикронных частиц, а электрофильтры при высоких температурах теряют эффективность (1, с. 2-3). Таким образом, разработка теплостойких фильтрующих материалов с высокой открытой пористостью и достаточной механической прочностью является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования. Цель работы – разработка технологических режимов получения высокопористых волокнистых материалов на основе рубленого волокна Е-стекла (алюмоборосиликатного бесщелочного стекла), модифицированных борсодержащими добавками, для высокотемпературной фильтрации газов. Задачи исследования: определить оптимальную концентрацию борсодержащей добавки, установить температурные режимы спекания, исследовать структуру и свойства полученных материалов.

Объект исследования. Объектом исследования являются высокопористые волокнистые материалы, полученные из рубленого волокна Е-стекла с добавлением соединений бора.

Методы исследования. Для активации спекания использовали борную кислоту H_3BO_3 , способную образовывать легкоплавкие боросиликатные расплавы. Формование заготовок осуществляли методом холодного прессования. Спекание проводили на воздухе в интервале температур 700-950 °С. Открытую пористость определяли гидростатическим методом по государственному стандарту (ГОСТ) 2409-2014 (2, с. 217-219). Предел прочности при сжатии измеряли на универсальной испытательной машине. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), микроструктуру – методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты и обсуждение. Установлено, что введение борной кислоты обеспечивает снижение температуры появления жидкой фазы до 750-800 °С, тогда как для образцов без добавки спекание начинается при более высоких температурах. Жидкая боросиликатная фаза смачивает поверхность волокон, мигрирует в зоны контакта и формирует межволоконные перемычки, что приводит к росту механической прочности. Оптимальное содержание добавки составляет около 4 мас.%, при котором достигается наилучшее сочетание

пористости и прочности. РФА-данные показывают, что при введении бора структура волокон остается преимущественно аморфной, что важно для сохранения их упругоэластических свойств. Использование природного минерала колеманита в качестве борсодержащей добавки показало преимущества из-за меньшей летучести B_2O_3 по сравнению с борной кислотой (3, с. 3-4). РЭМ-анализ подтверждает, что при оптимальных параметрах формируются протяженные межволоконные перемычки без значительного оплавления самих волокон.

Закключение. В результате работы определены оптимальные состав и режим спекания, обеспечивающие формирование высокопористых волокнистых материалов из Е-стекла, что позволяет использовать их в системах очистки высокотемпературных газовых потоков без предварительного охлаждения. Для нефтехимической отрасли это имеет ключевое значение, поскольку охлаждение газов до температур, приемлемых для традиционных фильтров (менее 250-300 °С), требует дополнительных энергозатрат и усложняет технологическую схему. Применение разработанных фильтрующих элементов непосредственно в зоне высоких температур позволяет снизить эксплуатационные расходы, упростить оборудование и исключить потери тепла, которые могут быть утилизированы в дальнейших технологических стадиях. Материалы химически стойки к компонентам нефтехимических газов благодаря керамической природе Е-стекла и отсутствию органических связующих. Таким образом, разработанные волокнистые керамические материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве фильтрующих элементов для высокотемпературной очистки газов нефтехимических производств от углеродсодержащих дисперсных частиц, что позволит повысить экологическую безопасность и энергоэффективность предприятий отрасли.

Список литературы

1. Анциферов, В.Н. Модифицирование поверхности высокопористых керамических материалов / В.Н. Анциферов, В.Г. Горбунов, А.М. Хлестов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004. - № 8. - С. 2-4.
2. Реут, О.П. Удельная поверхность и пористая структура волокнистых композитов / О.П. Реут, Е.В. Королев // Порошковая металлургия : сборник научных трудов. - Минск, 2010. - Вып. 33. - С. 215-221.
3. Павлюкевич, Ю.Г. Использование колеманита в производстве стеклянного волокна / Ю.Г. Павлюкевич, И.А. Левицкий, Н.В. Мазура // Стекло и керамика. - 2009. - № 10. - С. 1-5.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА

Д.О. Ефимов, О.Ю. Белоусова, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин,
А.Ш. Фазылов

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Анизотропный игольчатый кокс является высококачественным углеродным продуктом, который используется во многих отраслях промышленности (1, с. 689). Однако, в России пока нет налаженного производства игольчатого кокса, и почти вся потребность в нем покрывается импортом.

Одной из главных проблем получения анизотропного игольчатого кокса является процесс «серовспучивания» углеродных материалов за счёт того, что в сырье, направляемом для его получения, содержится много сернистых соединений (2, с. 33). При обычных способах удаления серы реакциями гидрирования (например, при гидроочистке сырья) разрушается структура полициклических ароматических углеводородов - ценных компонентов при формировании игольчатой структуры кокса (3, с. 112).

Чтобы решить эту проблему было предложено использовать каталитическое удаление сернистых соединений в сырье коксования в процессе низкотемпературного окисления с помощью специального катализатора. Способ заключается в том, что сернистые соединения в сырье коксования, при предварительном смешении со специальным катализатором, в процессе низкотемпературного окисления превращаются в сульфоны, которые при ещё большем и длительном нагревании разлагаются в диоксид серы.

Цель работы – удалить серу из сырья коксования каталитическим способом и подобрать оптимальные условия проведения процессов окисления и коксования для получения стабильной игольчатой структуры кокса с исследуемыми катализаторами.

Были представлены результаты исследований по окислению и коксованию сырья (ТГ КК 43/103) с использованием четырёх катализаторов окисления для определения эффективности каталитического способа обессеривания сырья производства игольчатого кокса.

Методы: Исходным сырьём для окисления и коксования был выбран тяжёлый газойль каталитического крекинга установки Г-43-103 Омского НПЗ вследствие его высокой ароматичности, способствующей образовыванию упорядоченной углеродной структуры, характерной для игольчатого кокса.

Процесс окисления проводился в окислительном аппарате, который представляет собой реакционную систему периодического действия с контролируемым нагревом и подачей газообразного окислителя (воздуха).

Процесс коксования проводился на лабораторной установке коксования тяжёлых нефтяных остатков периодического действия с электрическим нагревом и автоматическим регулированием температуры на кварцевом реакторе ампульного типа, состоящий из блоков нагрева, конденсации и управления.

Содержание серы в узких фракциях сырья коксования и нефтяном коксе определялось на анализаторе серы «ПОСТ-2Мк». Принцип действия анализатора заключается в сжигании образца, находящегося в подвижной кварцевой трубке, через которую продувается очищенный воздух. Сжигание осуществляется в трубчатой лабораторной печи. Продукты сгорания улавливаются приемной колбой, откуда после окончания сжигания направляются на аналитическое определение серы методом объемного титрования по ГОСТ 1437. Оценка содержания серы в коксе проводилась по ГОСТ 8606-2015.

Содержание летучих веществ в нефтяных коксах проводилось в муфельной печи, состоящей из нагревательной системы, зоны постоянной температуры, контрольной не зачехленной термопары, камеры муфельной печи (шириной 200 мм), дроссельного клапана, отводной трубки, зачехленной термопары. Пробу нагревали при температуре 900 °С без доступа воздуха в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах вычисляли по разности общей потери массы пробы и потери за счет испарения влаги. Оценка содержания летучих веществ в коксе проводилась по ГОСТ Р 55660-2013.

Исследование микроструктуры кокса проводилось с помощью поляризационного микроскопа «AxioObserver Carl Zeiss Microscopy». Оценка микроструктуры полученного кокса проводилась по ГОСТ 26132-84.

Результаты: Кривые распределения содержания серы трёх видов сырья (рисунок 1) демонстрируют выраженные различия, что свидетельствует о промежуточном перераспределении и удалении серы в сырье коксования после применения катализатора «4-МЖ».

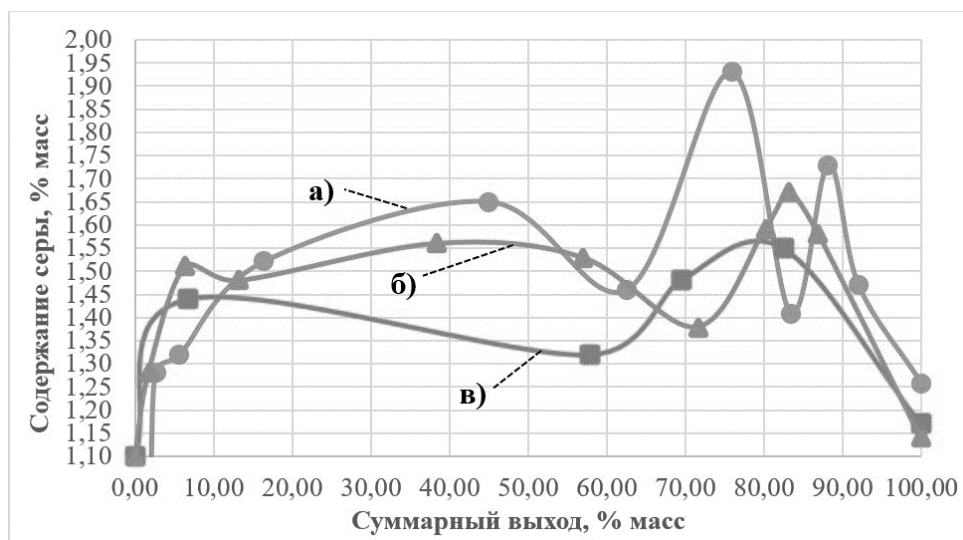


Рисунок 1. Распределение серы для а) ТГ КК 43/103;
б) Окисленного ТГ КК 43/103 с катализатором «4-МЖ» (0,5 % масс);
в) Окисленного ТГ КК 43/103

Были приведены результаты анализов сырья и продуктов при 4-х часовом коксовании (таблица 1), в том числе проведен анализ балльной микроструктуры полученных коксов, и подобраны оптимальные условия проведения процессов окисления и коксования для получения анизотропного кокса с исследуемыми катализаторами (таблица 2).

Таблица 1

**Результаты анализов по каталитическому обессериванию
сырья коксования (4, с. 166)**

Анализируемый показатель продуктов	Наименование катализатора окисления для сырья (ТГ КК 43/103)			
	«1-МЭ» (1,00 % масс)	«2-ФЭ» (1,00 % масс)	«3-МО» (1,00 % масс)	«4-МЖ» (1,00 % масс)
Содержание серы в коксе, % масс	1,64	1,24	1,29	1,10
Содержание летучих соединений в коксе, % масс	17,42	8,49	12,71	4,74
Микроструктура нефтяного кокса, балл	5,00	4,00	5,00	5,50

**Оптимальные условия проведения процессов окисления
и коксования (5, с. 33)**

Процесс	Сырьё	Технологический параметр	Значение
Окисление (подготовка сырья)	ТГ КК 43/103 (с использованием катализаторов)	Температура, °С	200
		Расход воздуха, дм ³ /мин	5 и более
		Длительность процесса, ч	5 и более
Коксование	Окисленный ТГ КК 43/103 (с использованием катализаторов)	Температура, °С	500
		Длительность процесса, ч	4 и более

Заключение:

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее подходящим катализатором для получения низкосернистого анизотропного игольчатого кокса, является катализатор «4-МЖ» (1,0 % масс), который позволяет уменьшить содержание серы в коксе на 30 % (по сравнению с исходным сырьём), не разрушая структуры полициклических ароматических углеводородов в сырье.

Были подобраны оптимальные технологические параметры процессов окисления и коксования сырья для наибольшей эффективности действия исследуемых катализаторов. Рекомендуются проводить процесс окисления при температуре 200 °С в течении 3-4 часов с количеством катализатора 1,0 % масс на сырьё со скоростью подачи окислителя (воздуха) в окислительный аппарат не менее 4-5 дм³/мин. Процесс коксования окисленного сырья с катализатором необходимо проводить, как минимум, при 500 °С в течении 4 и более часов для получения анизотропного игольчатого кокса.

Таким образом, предлагаемый метод каталитического обессеривания сырья для производства игольчатого кокса со временем может способствовать полному налаживанию отечественного производства игольчатого кокса.

Список литературы

1. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Авид Б. Игольчатый кокс: сырьё и особенности получения // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2024. Т. 17. № 6. С. 688-711.
2. Бородин Е.В., Ведерников О.С., Головачев В.А., Клейменов А.В., Лаврова А.С., Бессонов В.В., Петин А.А., Расширение сырьевой базы процесса замедленного коксования при производстве игольчатого кокса // Журнал «НефтеГазоХимия». 2024. №2. С. 32-37.
3. Бейлина Н.Ю., Добрякова Н.Н., Озеренко А.А., Антонюк С.Н., Никишин Д.В. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2025. Т. 68, № 6. С. 106-116.

4. Ефимов Д.О., Белоусова О.Ю., Ахметов А.Ф. Анализ структуры и свойств нефтяного кокса после каталитического удаления сернистых соединений в сырье // Сборник научных статей «Теоретические и практические аспекты развития современной науки: теория, методология, практика». 2025. Т. 38. С. 163-168.

5. Ефимов Д.О., Белоусова О.Ю., Ахметов А.Ф., В.П. Запорин Анализ структуры и свойств нефтяного кокса после каталитического удаления сернистых соединений в сырье // Сборник «Цифровизация: новые тренды и опыт внедрения 2026». OMEGA SCIENCE. 2026. С. 28-34.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА БОРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ф.Г. Жагфаров, С.Н. Кисленко, Т.М. Бельков

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Процесс термического пиролиза на данный момент является основным источником таких углеводородов как этилен, пропилен, бутены и бутадиен. Данные низкомолекулярные непредельные углеводороды являются ценным нефтехимическим сырьём, так как широко используются в различных отраслях. Однако ключевыми потребителями являются полиэтиленовая и полипропиленовая промышленности. Модернизация процесса пиролиза за счёт внедрения катализатора является перспективным направлением удовлетворения растущего спроса вышеперечисленных отраслей (1, с. 659).

К отличительным достоинствам каталитического пиролиза относится больший выход целевых непредельных углеводородов и большая селективность процесса. Кроме того, участие катализатора в процессе снижает энергию активации реакций пиролиза, что позволяет поддерживать меньший нагрев в реакционной зоне, что в свою очередь способствует уменьшению энергетических затрат установки (2, с. 48).

Тем не менее каталитический пиролиз обладает и рядом недостатков. Во-первых, для создания данной установки требуется большее количество капитальных затрат за счёт необходимости закупки катализатора. Однако данный минус нивелируется большей производительностью установки в сравнении с термическим вариантом. Во-вторых, в процессе пиролиза постепенно происходит дезактивация катализатора в результате закоксовывания. В качестве решения данной проблемы предлагается использование солей переходных металлов.

Методы: В качестве основного метода изготовления каталитических образцов был выбран метод смешения, в котором был задействован раствор со связующим компонентом. Полученные образцы катализаторов были осушены и прокалены (3, с. 73-75).

Испытания всех образцов были осуществлены на лабораторной установке каталитического пиролиза проточного типа. Сначала бензиновое сырьё и водяной пар отдельно подогреваются до требуемых температур, после чего смешиваются и направляются в реактор каталитического пиролиза, где проходят через слой катализатора. Минув реакционную зону, продуктовая смесь охлаждается в закалочно-испарительном аппарате. Далее газовые продукты отделяются от жидких и отводятся через газовый счётчик, который фиксирует их образовавшийся объём.

Результаты: На рисунке 1 можно ознакомиться с результатами проведённых экспериментов. Как следует из графика, наименьший показатель

образования кокса характерен для образца 2 (с 3%масс. добавкой борида). Это указывает на практическую эффективность предлагаемого ингибитора.

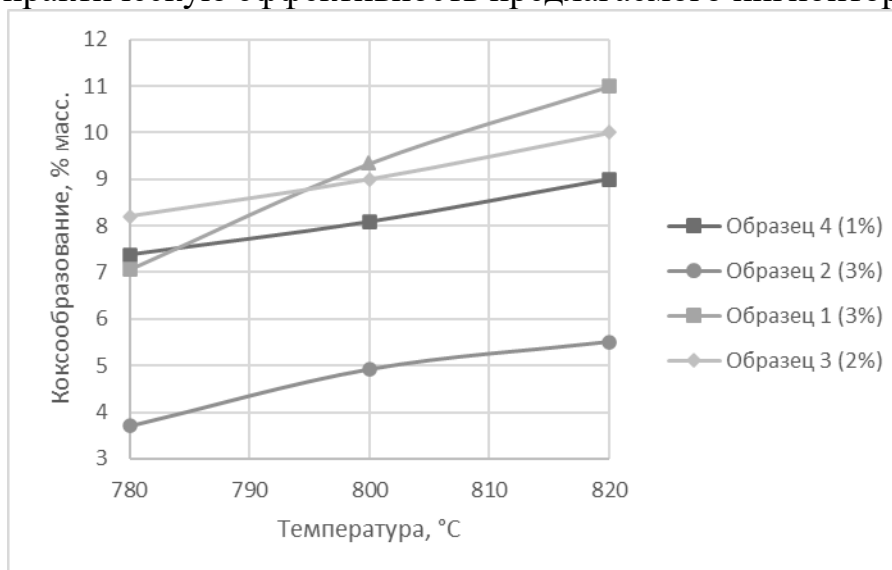


Рисунок 1. Зависимость коксообразования от температуры процесса пиролиза и используемого образца

Закключение: Таким образом, экспериментальные данные подтверждают, что внедрение боридов переходных металлов эффективно снижает количество образующихся коксовых отложений.

Список литературы

1. Канделаки Т.Л., Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ в 2023-2035 гг. 30-ое издание, М.: ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2024., 1004 с.
2. Путенихин И.О., Худобородова А.В., Шефиев А.М., Жагфаров Ф.Г., Состояние каталитического пиролиза в Российской Федерации, Нефтегазохимия. – 2020. – № 1. – С. 46-49.
3. Жагфаров Ф.Г., Андреев В.С., Буранбаева М.М., Кисленко С.Н., Исследование катализаторов процесса термического пиролиза с целью увеличения выхода низших олефинов. Научный журнал Российского газового общества. – 2025. – № 2(48). – С. 72-77.

ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРОПУСКАНИЕ ТОНКОЙ ПЛЁНКИ АСФАЛЬТЕНА ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ДО ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

И.Н. Муллагалиев¹, В.С. Мичник¹, М. Ю. Долوماتов²
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа¹
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г. Уфа²

Введение: наночастицы нефтяных асфальтенов благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам широко используются в качестве электропроводящих материалов для органической электроники (1, с.120). Целью данной работы является определение энергии активации тонкой плёнки асфальтена. Задача состоит в создании тонкой плёнки асфальтена и измерении значений поглощения и пропускания с помощью спектрофотометра УФ 6100.

Методы: метод термовакuumного напыления из ячейки Кнудсена использован для создания пленки асфальтена. Это физический метод осаждения из паровой фазы, основанный на испарении источника материала в условиях высокого вакуума. Наличие тепловых экранов и контроль температуры обеспечивают одинаковую энергию испаренных частиц E и идеальную диаграмму распределения частиц по направлениям (2, с. 15). Напыление проводили в вакуумном универсальном poste УВП-250. Ключевым инструментом для определения параметров поглощения и пропускания выступает метод спектрофотометрии, основанный на измерении поглощения монохроматического электромагнитного излучения молекулами вещества в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра. Для исследования морфологии поверхности и толщины пленки применяли сканирующий зондовый микроскоп Nanoeducator II в режиме атомно-силовой микроскопии. Атомно-силовая микроскопия является широко признанным методом для высокоточного анализа топографии поверхности и нанометровых толщин тонких пленок, что подтверждается современными обзорными работами (3, с. 165).

Результаты: термическим напылением в вакууме при температуре 488 °С были получены тонкие пленки асфальтена на подложке из стекла. Методом оптической спектроскопии установлено, что в плёнке асфальтены существуют в виде конденсированных нанокластеров (1, с. 120).

Большая часть спектра асфальтена (рис.1) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм имеет очень низкое поглощение. Пики при 197 нм относится к E – полосе поглощения, 297 нм к K – полосе, B – полосы в диапазоне 250–270 нм выраженного максимума не имеет из-за перекрывания полос поглощения от различных ароматических фрагментов. Это характерно для ароматических соединений и сопряжённых двойных связей (4, с. 1159).

Абсорбционные свойства тонкой плёнки асфальтена оценивали по спектрам оптической плотности $A(\lambda)$, полученным методом УФ-видимой спектrophотометрии.

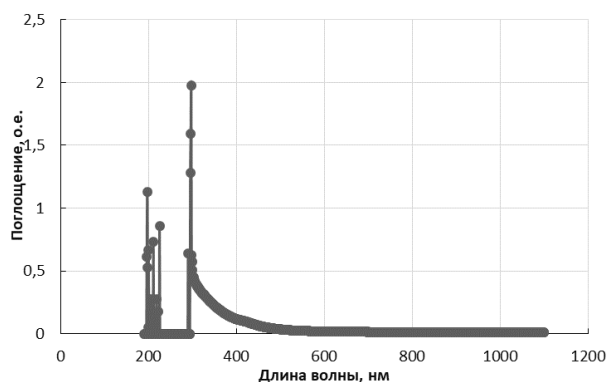


Рисунок 1. График зависимости поглощения от длины волны

Коэффициент пропускания плёнки в диапазоне энергий 3.0 – 4.0 эВ (310 – 413 нм) возрастает от 0.014 до 0.145, что свидетельствует о монотонном увеличении поглощения с ростом энергии фотонов. Полученные значения оптической плотности были использованы для определения ширины запрещённой зоны материала (рис. 2).

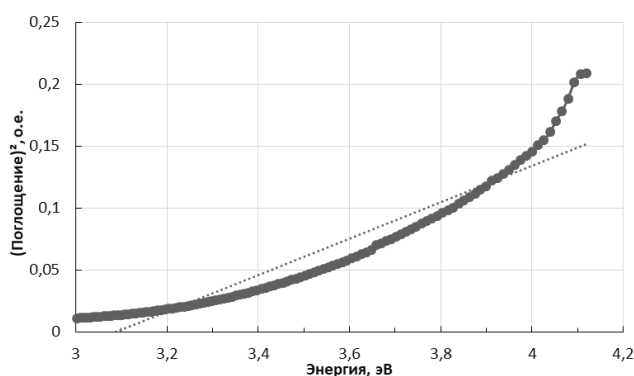


Рисунок 2. График зависимости поглощения от энергии

На графике (рис.2) в диапазоне энергий от 2.98 до 4.18 эВ мы наблюдаем монотонное возрастание поглощения с ростом энергии, что типично для тонких плёнок асфальтена, когда наиболее интенсивный переход лежит в УФ-области (5, с. 1971). Оптическая ширина запрещённой зоны составляет 3.1 эВ, что соответствует средней степени ароматичности и размера кластеров 3-5 колец (6, с. 8730).

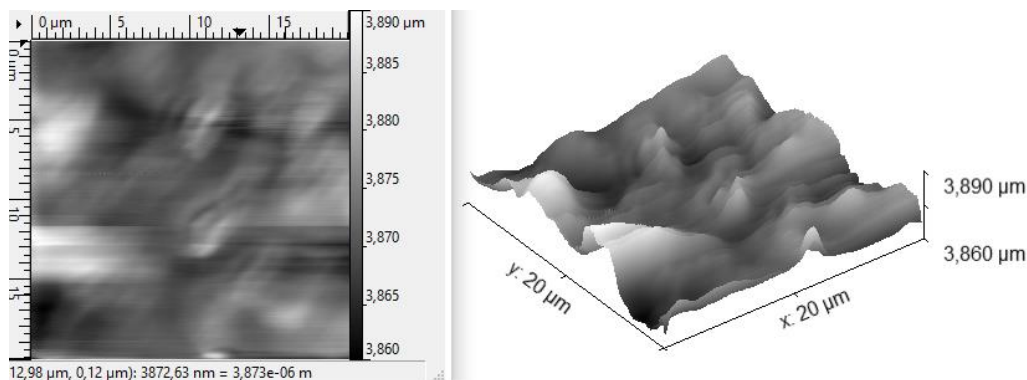


Рисунок 3. АСМ поверхности тонкой плёнки асфальтена

С помощью АСМ установлено, что толщина плёнки составляет 200 нм. Сравнение данных атомно-силовой микроскопии (рис.3) и спектрофотометрии позволяет разделить вклады поглощения и рассеяния в общее ослабление света. Плёнка асфальтена характеризуется низкой шероховатостью ($Sa = 3.30$ нм, $Sq = 4.38$ нм) и малым средним наклоном поверхности ($Sdq = 0.0078$), что указывает на пренебрежимо малый вклад рассеяния света. Положительная асимметрия ($Ssk = 0.915$) свидетельствует о наличии на поверхности наноостровков высотой до 17 нм, однако отсутствие роста пропускания в длинноволновой области (400–1100 нм) подтверждает, что рассеяние на этих структурах не является доминирующим механизмом ослабления света. Резкий край поглощения в спектре пропускания при 290–310 нм соответствует оптической ширине запрещённой зоны 3.1 эВ

Заключение: спектрофотометрический анализ показал, что плёнка асфальтена обладает монотонно возрастающим поглощением в УФ-области (300 – 400 нм). Оптическая ширина запрещённой зоны, определённая по методу Тауца для непрямых разрешённых переходов, составляет $E_g = 3.1$ эВ. Резкий край поглощения в спектре пропускания зафиксирован в диапазоне 290–310 нм, что соответствует переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в ароматических фрагментах асфальтенов. Отсутствие узких пиков в спектре подтверждает аморфную природу материала и суперпозицию вкладов от различных ароматических хромофоров.

Список литературы

1. Долوماتов М. Ю., Шуткова, С. А., Бахтизин, Р. З., Долomatова, М. М. исследование молекулярной и электронной структуры нанокластеров молекулярных димеров нефтяных асфальтенов "континентального" типа // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2020. Т. 16. №. 1. С. 118-124.
2. Муллагалиев И.Н., Гильманшина К.А., Долوماتов М. Ю. Зависимость электрофизических свойств пленок на основе асфальтенов от метода изготовления пленок // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов», 2025, С. 15-16.
3. Min H. S. Atomic force microscopy characterization of thin films: A review // New Front. Phys. Sci. Res. 2022. V. 5. P. 165-177.
4. Banda-Cruz E. E., Gallardo-Rivas N. V., Martinez-Orozco R. D., Paramo-Garcia, U., Mendoza-Martinez, A. M. Derivative. UV-Vis spectroscopy of crude oil and asphaltene solutions for composition determination // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. V. 87. №. 6. P. 1157-1162.

5. Идрисов Т. С., Курбанов М. А., Кулиева У. А. Изучение воздействия УФ излучения на смолы и асфальтеновые фракции сырой нефти методом ИК спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. №. 12. С. 1969-1972.

6. Ruiz-Morales Y. Application of the Y-rule and theoretical study to understand the topological and electronic structures of polycyclic aromatic hydrocarbons from atomic force microscopy images of soot, coal asphaltene, and petroleum asphaltene // Energy & Fuels. 2022. Т. 36. №. 16. V. 8725-8748.

ОБРАЗОВАНИЕ ЯЧЕЕК БЕНАРА ПРИ СОВМЕСТНОМ ТЕРМОЛИЗЕ ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КОКСОВАНИЯ

И.В. Казаев, О.А. Белотелов, И.Д. Муртазин, М.Ю. Долوماتов
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Ячейки Бенара – это упорядоченные микро- и макроструктуры, которые возникают в условиях термодинамической непрерывности потоков вещества и энергии (1, с. 94). Образование ячеек Бенара в углеродных остатках приводит к неравномерному отложению кокса на стенках оборудования, тем самым, снижая эффективность тепло- и массообмена работы установок (2, с. 585). Предварительная термообработка смесей тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) и тяжелого газойля коксования (ТГК) при 300°C и 350°C и определенных сырьевых составах инициирует образование этих ячеек.

Цель работы: Исследование влияния режима термолиза газойлей на образование ячеек Бенара.

Задачи исследования.

- Проведение предварительной обработки сырья на микроампульной установке при различных температурно-временных режимах.
- Исследование микроструктуры мезофазы полученных остатков методом поляризационной микроскопии.
- Определение условий (температура, время выдержки, соотношение компонентов), при которых формируются ячейки Бенара.

Методы: Объектами исследования являются промышленные образцы ТГКК и ТГК.

Таблица 1

Физико-химические свойства сырья ТГКК и ТГК

Наименование показателей	ТГКК	ТГК
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0	1,0582
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	1,380	0,11
Содержание серы, % масс.	0,30	0,14
Зольность, % масс.	0,021	0,003
Фракционный состав по Богданову:		
- температура НК, °С	210	260
- до 350 °С выкипает, % об.	33,0	39,5
Групповой углеводородный состав, %		
- парафино-нафтеновые	20,6	14,3
-ароматические	74,2	78,9
-смолы	5,2	6,8
-асфальтены	-	-

Процесс коксования был осуществлен с использованием лабораторной установки, включающей ампульный реактор в муфельной печи. Перед началом процесса требовалась предварительная подготовка, включающая запайку ампул с исходным материалом для коксования.

Термовыдержка сырья происходит при температурном режиме на 300-350°С в течение одного часа, затем сырье коксуется в течение 6 часов при температуре 480°С. На выходе образуется дистиллят и углеродный продукт в ампуле, который затем взвешивается для составления материального баланса процесса и последующего исследования его микроструктуры (3, с. 2-3).

После застывания материала в ампуле, полученные образцы кокса, полируются с использованием различных шкурок и алмазных паст. После полировки образцы применяются для анализа микроструктуры кокса с помощью поляризационного микроскопа.

Результаты: При температуре коксования 480°С в течение 6 часов и предварительной термовыдержке сырья 300-350°С в течение 1 часа при количественном соотношении смесей ТГКК и ТГК 75:25, 70:30, 65:35 происходит образование ячеистых структур. При количественном соотношении ТГКК и ТГК до 75:25 образование ячеек Бенара не происходит. Характерный диаметр ячеек составил 0,8-2,2 мм. В твердом углеродном остатке выявлена «гребенчатая» микроструктура.

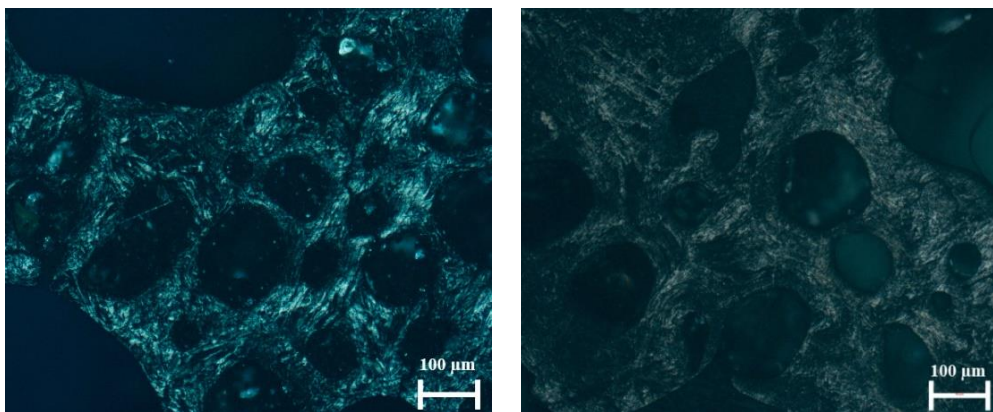


Рисунок 1. Образец ТПКК/ТПК (75:25), $t^{\circ}_{\text{выдержки}} = 350^{\circ}\text{C}$ (слева) и образец ТПКК/ТПК (70:30), $t^{\circ}_{\text{выдержки}} = 300^{\circ}\text{C}$ (справа).

Обсуждение: Образование ячеек Бенара в микроампуле реактора коксования обусловлено разностью температур на поверхности и на дне реактора. В этих условиях возникают вертикальные потоки конвекции, то есть, теплоперенос, сопровождающийся тепловым и гидродинамическим потоком. Из-за наличия в ТПКК высоких ароматических углеводородов и олефинов в своем составе происходит снижение начальной вязкости и конвекция, а входящие в ТПК асфальтены и карбены способствуют сегрегации на границах ячеек. В промышленности процесс приводит к неравномерному отложению кокса в реакторах, аппаратах и сосудах, снижая теплопередачу и локально перегревая стенки оборудования.

Заключение: 1. При проведении термолиза ТПКК и ТПК (480°C , 6 часов и $t^{\circ}_{\text{выдержки}} = 300\text{--}350^{\circ}\text{C}$, 1 час) происходит образование ячеек Бенара.

2. Наиболее выраженная структура ячеистых структур начинает образовываться при количественном соотношении сырья ТПКК к ТПК 75:25.

3. Ячейки Бенара являются индикатором начала термогравитационной сегрегации сырья и должны учитываться при выборе режимов предварительной выдержки.

Список литературы

1. Эйдельман Е.Д. Конвективные ячейки: три приближения теории опытов Бенара // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 5. – С. 94–100.
2. Шишкин Н.С. Образование ячеистых структур в слоях жидкости или газа // Успехи физических наук. – 1947. – Т. 51, № 4. – С. 585–602.
3. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. Введ. 07.01.85. М.: Изд-во стандартов, 2006. 20 с.

АССОЦИАТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ОБРАЗОВАНИЯ МЕЗОФАЗЫ, ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ «АНТРАЦЕН + КАРБЕНЫ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА»

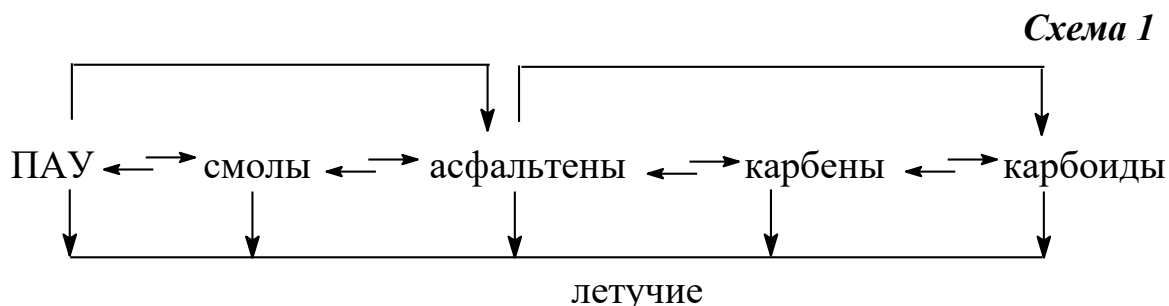
А.А. Мухамедзянова¹, М.К. Белов¹

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

Введение: Для создания современных углеродных материалов (графитированных электродов, анодов для производства алюминия, конструкционного графита для ядерных реакторов, углеродных волокон и тканей, мезофазных самоспекающихся порошков, анодов для литиевых батарей) применяют пеки и коксы каменноугольного, сланцевого и нефтяного происхождения (1, с. 17, 2, с.129-131, 3). К достоинствам нефтяных пеков относят доступность, более высокую реакционную способность в термохимических процессах, меньшую канцерогенность (содержание бенз(а)пирена) по сравнению с каменноугольными пеками. Связующие, пропитывающие и волокнообразующие пеки получают на основе остаточного высокоароматичного нефтяного сырья (тяжелых смол пиролиза, тяжелого газойля каталитического крекинга и т.п.) (4, с. 15-20). В настоящее время в РФ наблюдается дефицит качественного каменноугольного сырья для углеродной продукции стратегического назначения, производство нефтяных пеков отсутствует. Создание отечественной технологии получения нефтяных мезофазных пеков – прекурсоров углеродных волокон, углерод-углеродных конструкционных материалов – становится актуальной задачей. Решающей стадией в технологии получения анизотропных нефтяных пеков является образование жидкокристаллической фазы, или мезофазы (5, с. 47, 54).

Известно, что при термообработке нефтяного остаточного сырья с высокой ароматичностью кинетику накопления групповых компонентов пекового остатка можно описать последовательными превращениями компонентов реакционной массы (6, с. 129-130) по схеме 1. При увеличении температуры и продолжительности термолиза наблюдается изменение группового состава карбонизирующейся массы в сторону накопления высокомолекулярных компонентов, возрастание плотности, коксуемости, температуры размягчения и ароматичности продуктов. При карбонизации ТСП ароматизированные масла и смолы (однофазная жидкая система) сперва образуют жидкую микрогетерогенную дисперсную систему, дисперсная фаза которой представлена ассоциатами асфальтенов, а дисперсионная среда – мальтенами. Дальнейшая термообработка реакционной массы способствует отщеплению алифатических радикалов от ароматических колец, снижению стерических ограничений для взаимодействия между полиароматическими системами, увеличению концентрации неспаренных электронов, усилению межмолекулярного взаимодействия и зарождению жидкокристаллической фазы – уложенных в параллельные слои ассоциаты полиароматических

молекул карбенов, высокомолекулярных асфальтенов и в меньшей степени смол. Мезофаза в нефтяных пеках представлена, в основном, ассоциатами карбенов.



Методы и объекты исследования: Для подтверждения ассоциативного характера образования мезофазы (ассоциатов карбенов) при термообработке смолы пиролиза изучена оптическая структура пеков, полученных в результате изотермической выдержки модельных смесей антрацена (ч.д.а.) и карбенов, выделенных из изотропного пека (ИП) с температурой размягчения 188 °С (таблица 1), при температуре 280 °С в течение 30 часов. Соотношение «антрацен : карбены» в модельных смесях составляло от 40 : 60 до 70 : 30 масс. частей.

Таблица 1

**Физико-химические свойства изотропного пека из тяжелой смолы
пиролиза**

Показатель	Изотропный пек из ТСП
Температура размягчения, ° С	188
Элементный состав, % масс.	
С	93,9
Н	6,0
S + N + O (по остатку)	0,1
Групповой состав, % масс.	
мальтены (масла + смолы)	2,3
асфальтены	63,1
карбены	34,6

Термообработку модельных смесей «антрацен + карбены» проводили на лабораторной установке термополиконденсации нефтяного остаточного сырья (7, с. 15), полученные пеки направляли на анализ для определения стандартных показателей качества, определяющих их технологические свойства и направления дальнейшего использования: температуры размягчения, содержания мезофазы, группового и элементного состава.

Для определения группового состава – содержания мальтенов, асфальтенов и карбенов использовали растворители (ч.д.а.) толуол и изооктан.

Для изучения оптической текстуры анизотропных пеков и определения содержания мезофазы использовали метод оптической микроскопии в

поляризованном свете (поляризационный микроскоп «AxioLab Pol» (Carl Zeiss, Germany)).

Элементный состав определяли на анализаторе PE 2400-II с точностью $< 0,2$ % масс. Принцип работы прибора основан на сжигании образца в кислородной среде при температуре до 1100 °C и определении летучих CO_2 , H_2 , O_2 и N_2 .

Для регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использовали стандартный спектрометр трехсантиметрового диапазона EMS (Bruker, Германия). Эксперимент проводили при параметрах, приведенных в таблице 2. В качестве стандартного образца использовался ДФПГ (дифенилпикрилгидразил).

Таблица 2

Параметры регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса

Параметр	Значение
Температура	20 °C
Частота модуляции магнитного поля	100 кГц

Карбены, выделенные из ИП, имели следующие физико-химические характеристики: плотность $1,27$ г/м³, молекулярная масса 571 у.е., содержание углерода C $92,8$ и водорода H $5,17$ % масс.

Результаты: Из-за малой прочности полученных пеков удалось изготовить шлиф только для композиции с минимальным содержанием антрацена и обнаружить в нем мезофазу. Содержание мезофазы в пеке составляло $11,8$ % отн.

Из-за весьма низкой температуры (280 °C) скорость химических реакций невелика, что подтверждается ничтожно малым выделением газов, почти неизменными долей углерода в карбенах и сферолитах мезофазы и концентрацией ПМЦ на стадии мезофазных превращений (таблица 3).

Таблица 3

Рентгеноструктурные характеристики и парамагнетизм карбенов пиролизного пека и мезофазы, полученной при термообработке модельной смеси

Наименование продукта	Рентгеноструктурные характеристики			Концентрация ПМЦ, сп/кг
	Межплоскостное расстояние d_{002} , Å	Высота L_c , Å	Ширина L_a , Å	
Карбены ИП с $T_p = 188$ °C	$3,60$	$11,15$	$17,28$	$2,18 \cdot 10^{18}$
Мезофаза	$4,02$	$11,18$	$18,73$	$2,04 \cdot 10^{18}$

На оптических снимках отчётливо различимо равномерное распределение групп весьма мелких сфер мезофазы, укрупняющихся при увеличении продолжительности термообработки. Исходя из состава

модельной смеси, можно утверждать, что сферолиты образуются в основном из ассоциатов карбенов, следовательно, зарождение и рост относительно крупных сфер мезофазы из карбенов и компонентов раствора можно трактовать как процесс, протекающий по ассоциативному механизму.

Реакционную массу можно рассматривать как физически нестабильную систему, претерпевающую за длительный период термообработки перегруппировку структуры до образования отдельной жидкокристаллической фазы.

Заключение: По данным оптической микроскопии анизотропного пека с содержанием мезофазы 11,8% отн., полученного термополиконденсацией модельной смеси «антрацен + карбены» при температуре 280 °С в течение 30 часов и соотношении компонентов «антрацен : карбены = 40 : 60» по массе, объему летучих продуктов термообработки, содержанию углерода и концентрации ПМЦ в карбенах и мезофазе экспериментально подтвержден ассоциативный характер образования жидкокристаллической фазы.

Список литературы

1. Маракушина Е.Н., Фризоргер В.К, Пингин В.В., Андрейков Е.И. Получение и промышленные испытания компаундного нефтекаменноугольного связующего в ОАО «РУСАЛ Красноярск» // Известия вузов. Metallургия цветных металлов. 2016. № 4. С. 17–22
2. Бейлина Н.Ю., Петрович Н.И., Селезнев А.Н. Перспективы получения новых видов кокса для искусственного графита на основе продуктов переработки сланца // Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем: Сборник трудов. Выпуск I, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2002. С. 129–140.
3. Машенцева И.А., Власова О.С. Анализ негативного воздействия на окружающую среду предприятий по производству алюминия // Инженерный вестник Дона: интернет-журнал 2017. № 1. URL: <http://indon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4031> (15.04.2018).
4. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2015. - 287 с.
5. Мухамедзянова А.А., Ахметов А.Ф., Ихсанов И.А. Возможности получения мезофазы при термообработке различных видов углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2023. №5 (639). С. 47-54
6. Гимаев Р.Н., Губайдуллин В.З., Стрижева Л.Е. и др. Кинетика образования углерода при термическом превращении нефтяного сырья в жидкой фазе // Химия твердого топлива. 1980. №4. С. 125-131.
7. Мухамедзянова А.А., Бейлина Н.Ю. и др. Влияние способа подготовки и технологического режима термообработки тяжелой смолы пиролиза на физико-химические свойства пеков. Сообщение 1. Выход пеков, температура размягчения, коксуюемость, плотность, содержание асфальтенов // Кокс и химия. 2022. № 6. С. 14-19.

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА

В.А. Рудко

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
НЦ «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»,
г. Санкт-Петербург

Введение. Развитие электрометаллургического производства определило потребность промышленности в специальном нефтяном коксе, обладающем анизотропной структурой, предназначенного для применения в производстве графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей – игольчатом коксе. Потребность России составляет около 100 тыс. тонн ежегодно для Эл 6, Газпром нефть и Росатома. Производимый сегодня отечественный нефтяной кокс имеет в основном низкое качество, что не позволяет использовать его в электродах и приводит к постоянному импорту. Актуальной задачей является разработка универсальных теоретических основ для технологии, применимой к различным видам отечественного нефтехимического сырья.

Методы. Среди используемых аналитических методов наиболее важные результаты были получены сканирующей электронной микроскопией, Рамановской спектроскопией, (^1H и ^{13}C) ядерным магнитным резонансом и порошковой рентгеновской дифрактографией.

Результаты. В результате выполненной работы было установлено, что каждый вид нефтехимического сырья игольчатого кокса является уникальным, а выбор научно-технического решения по переработке конкретного вида сырья определяется SARA-составом, хроматографическим и молекулярным составом асфальтенов. Расслоение нефтехимического сырья игольчатого кокса описывается термодинамикой фазового равновесия «жидкость-твердое» нефтяной дисперсной системы и может быть спрогнозировано по уравнению Шредера – Ле Шателье на основании определения структурно-группового состава асфальтенов и самой системы. Полимерная модификация сырья различного структурно-группового состава полистиролом в процессе сокарбонизации приводит к повышению степени анизотропии игольчатого кокса на 0,3-0,6 баллов микроструктуры, а механизм действия полистирола заключается в модификации структуры мезофазного пека продуктами деполимеризации полистирола. Выполненные исследования позволили разработать детерминированную кинетическую модель прогнозирования выхода продуктов карбонизации нефтехимического сырья (1, с. 138679).

Список литературы

1. Rudko V.A. Needle coke anisotropic structure formation of different structural-group composition petroleum feedstock during carbonization with polymer modification by polystyrene // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2026. V. 728. P. 138679.

ТЕХНОЛОГИЯ РЕМОНТА ТРУБОПРОВОДОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

И.Я. Кучербаев, В.А. Гафарова

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Использование композиционных материалов для ремонта оборудования с трещинами расширяется особенно при устранении дефектов в зонах с ограниченным доступом, высокими требованиями к пожарной безопасности. Согласно оценкам экспертов, доля композитных материалов, используемых для ремонта в нефтегазовой отрасли, будет расти. Расширяется также использование неметаллических и композиционных материалов для изготовления трубопроводов и некоторых видов основного оборудования, например, резервуаров (1). В связи со старением материала трубопроводов во всем мире в последние годы были проведены лабораторные и полевые испытания по нанесению армированного волокном полимера (АВП) на стальные трубы в процессе ремонта трещин и трещиноподобных дефектов. Эти испытания выявили как положительные, так и некоторые негативные аспекты технологии (2, с. 452-454). Преимуществом является возможность восстановления несущей способности дефектного участка без остановки технологического процесса.

Методы: Технология ремонта включает: механическую зачистку, скругление кромок, обезжиривание ремонтируемой поверхности ацетоном, сушку, дозирование и ручное перемешивание связующего 10–15 мин, пропитка стеклоткани, раскрой с перекрытием дефекта ≥ 100 мм, послойное нанесение связующего и укладка ткани с ручным ламинированием. Для проверки алгоритма ремонта используется оболочка с трещиной диаметром 108 мм с продольной трещиной размером $50 \times 3 \times 4$ мм.

Результаты: В качестве связующего используется двухкомпонентная эпоксидная система (компонент А –эпоксидная смола, компонент В – отвердитель) в соотношении 2:1. Армирование выполнено стеклотканью сатинового переплетения на основе Е-стекла поверхностной плотностью 200 г/м². Технологический процесс ремонта представлен в таблице 1.

Таблица 1

Технологические этапы ремонта трубопровода композиционным материалом

№	Название этапа	Описание этапа
1	Подготовка дефектного участка	Механическая зачистка поверхности трубы в зоне дефекта до металлического блеска. Удаление острых кромок трещины, скругление краев для исключения концентраторов напряжений. Обезжиривание поверхности ацетоном или спиртосодержащим раствором. Сушка зоны ремонта.
2	Приготовление связующего	Дозирование компонентов эпоксидной системы: компонент А (эпоксидная смола) и компонент В (отвердитель) в массовом соотношении 2:1. Тщательное ручное перемешивание в течение 10-15 минут до получения однородной массы. Вакуумирование смеси (при наличии оборудования) для удаления захваченного воздуха.
3	Пропитка и подготовка армирующего материала	Пропитка стеклоткани сатинового переплетения (Е-стекло, 200 г/м ²) на заготовки заданной ширины с учетом нахлеста. Количество слоев определяется проектной толщиной ремонтной конструкции. В данном случае формирование многослойной накладки (не менее 6-8 слоев) с перекрытием зоны дефекта не менее чем на 100 мм в каждую сторону от границ трещины.
4	Нанесение связующего и укладка армирующих слоев	На подготовленную поверхность трубы кистью или валиком наносится первый слой эпоксидного связующего. Производится укладка первого слоя стеклоткани с тщательной прикаткой (валиком) для удаления пузырьков воздуха и обеспечения равномерной пропитки. Каждый последующий слой укладывается аналогично с контролем отсутствия расслоений. Технология –ручное ламинирование (мокрое формование).
5	Отверждение композита	Выдержка ремонтной конструкции в технологических условиях: 24 часа при температуре 23±2 °С для завершения полимеризации связующего. При пониженных температурах (менее +10 °С) использование тепловых грелок или укрывного материала для экзотермического разогрева.
6	Контроль качества	Визуальный осмотр готовой ремонтной накладки (отсутствие пузырей, расслоений, непропитанных участков). Испытание механической прочности (при необходимости –вырезка образцов-свидетелей) на соответствие проектным значениям.

Предложенная технология ручного ламинирования позволяет сформировать на трубе с дефектом цельный композитный ремонтный слой, работающий по принципу силовой накладки.

Основными критическими параметрами, влияющими на долговечность ремонтной конструкции, как было установлено являются: качество подготовки поверхности, соблюдение режимов отверждения и объемная доля волокна в композите. Для ручного формования характерна объемная доля стекловолокна на уровне 15–20%, что при использовании качественного связующего обеспечивает прочность ремонтного слоя при растягивающих деформациях. Применение стеклоткани сатинового переплетения с поверхностной плотностью 200 г/м² обеспечивает хорошую ее способность повторять геометрию трубы и равномерное распределение связующего.

Заключение. Разработанная поэтапная технология ремонта трубопровода композиционными материалами с применением эпоксидного связующего (компонент А - эпоксидная смола, компонент В - отвердитель = 2:1) и стеклоткани сатинового переплетения позволяет эффективно восстановить несущую способность оболочки диаметром 108 мм с продольной трещиной размером 50×3×4 мм. Этот результат коррелирует с рекомендацией, сформулированной в работе (3, с.151-152).

Список литературы

1. Применение композитных материалов в нефтегазовом строительстве: преимущества и ограничения [Электронный ресурс] // ПетроГазСтрой. — URL: <https://ptgs.ru/blog/primenenie-kompozitnykh-materialov-v-neftegazovom-stroitelstve-preimushchestva-i-ogranicheniya/> (дата обращения: 19.05.2026).
2. Саид Н., Кан В. Х., Самали Б. Ремонт трубопроводов с использованием композитной оболочки: основы проектирования, основанные на надёжности / пер. с англ. — Б. м. : Elsevier, 2022. 459 с.
3. Мухаметзянов З. Р., Урманшина Н. Э., Фаюшин Р. А. Разработка метода капитального ремонта магистральных трубопроводов с применением композитных материалов // Вестник НИЦ «Строительство». 2022. Т. 32, № 1. С. 153.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ УЛУЧШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Р.М. Халиков, О.В. Иванова

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Тривиальное использование общепринятых подходов оптимизации композиций углеродсодержащих битумных вяжущих не способствует в полной мере увеличению долговечности асфальтобетонных покрытий автодорог (1, с. 8). Синергетические технологические решения задач увеличения эксплуатационного ресурса асфальтобетонов являются актуальным направлением реализации национального проекта «Инфраструктура для жизни» при строительстве высокоскоростных автомагистралей в России и Башкортостане. Одним из наиболее перспективных способов повышения долговечности асфальтобетона дорожных покрытий (2, с. 435) является направленная трансформация нефтяных дисперсных систем – углеводородных битумов модифицирующими полимерами. Цель данного сообщения – рассмотрение использования макромолекулярных углеродсодержащих нанокмпозитов для технологичного усиления эксплуатационной стойкости асфальтобетонов.

Методы: Технологическое качество битумных вяжущих непосредственно связано с ультрадисперсной микроструктурой, которая обуславливается количественным соотношением важнейших компонентов: масел ароматических, нафтенowych и парафиновых углеводородов с молярной массой $\approx 500-1500$ г/М, олигомерных смол и макроциклических структурообразующих асфальтенов (3, с. 742). Дорожные битумы производят вакуумной окислительной дистилляцией тяжелых нефтяных остатков – гудронов с содержанием углеродных атомов 70-80%; химический состав, а также компонентное соотношение масел, смол и асфальтенов достаточно сильно варьирует в зависимости от нефтяного сырья и технологии переработки гудронов.

Экспериментальное приготовление битумного модифицированного нановяжущего проводилось по схеме: нефтяной битум марки БНД 70/100 нагревали до 165–180°C при перемешивании в гидродинамических смесителях со скоростью 140–150 об/мин. Далее добавляли бутадиен-стирольный сополимер 4% по массе; затем увеличивали обороты до 750–800 об/мин и перемешивали в течение 1 часа до получения гомогенной полимерно-битумной коллоидно-дисперсной композиции.

Асфальтобетонное дорожное покрытие – композиционный уплотненный стройматериал, изготавливаемый дозированным смешением минеральных частиц: песка, щебня оптимальных размеров, агрегированные

битумом не более 10-15 % массовой доли. При оптимальном соотношении нефтяных битумов и наполнителей битумное нановязующее – углеводородная матрица находится в адсорбированном состоянии на поверхности частиц тонкомолотых минералов. Для обеспечения требуемого коэффициента длительной водостойкости и продолжительной эксплуатации асфальтобетонного покрытия дорожный нефтяной дисперсный битум должен обладать необходимой адгезией к поверхности минеральных наполнителей.

Результаты: Асфальтены битумных нефтяных вяжущих являются основным структурообразующим компонентом за счет склонности к супрамолекулярным ассоциациям. Битумные асфальтены имеют повышенную склонность к фрактальным ассоциациям за счет межмолекулярных взаимодействий и формированию надмолекулярных жидкокристаллических наноструктур размерами 20-250 нм непланарной структуры (4, с. 112). При температуре выше 120°C асфальтены находятся в молекулярно-дисперсионном состоянии, а при более низких температурах они образуют ассоциированные кластерные супрамакромолекулярные комплексы.

Технологическому расширению интервала пластичности и температурного интервала эксплуатации битумных нефтяных вяжущих, усиления адгезии в асфальтобетонах дорожных покрытий способствует их модифицирование, заключающееся во введении различных полимерных добавок. К макромолекулярным нанополимерным компонентам, используемым для модификации дорожных битумов, предъявляется ряд технико-экономических требований производства асфальтобетонных смесей (5, с. 107): хорошее совмещение с битумами; широкий температурный диапазон высокоэластичности от –80°C до +100°C; доступность и низкая себестоимость.

В дисперсионной среде битумных вяжущих макромолекулярные наномодификаторы образуют трехмерную наносетку и вследствие этого усиливают эластичность, которая характеризует способность битумного вяжущего к обратимым, эластическим деформациям; также одновременно снижается температура хрупкости и повышается температура размягчения. Супрамолекулярная пространственная наносетка, образующаяся в дорожном нефтяном битуме с использованием бутадиен-стирольных нанокомпозитных сополимеров, обладает достаточно высокой прочностью и способностью к высокоэластическим деформациям в интервале температур от –70°C до +90°C.

Температурная устойчивость характеризуется способностью асфальтобетона противостоять температурным перепадам: термопластичный асфальтобетон трансформирует термомеханические свойства от пластичных при высоких температурах до хрупких при температурах ниже 0°C и устойчивостью к сдвиговым деформациям и образованию трещин. В качестве макромолекулярных нанокомпозитов, используемых часто для улучшения морозостойкости термоэластичных характеристик битумов, следует отметить бутадиен-стирольные каучуковые сополимеры дендримерной разветвленной структуры (6, с. 190). Эластичные бутадиеновые и жесткие стирольные блоки

полимеризуются в форме разнообразных сополимеров, а жесткие полистирольные домены размерами 350-750 нм выполняют в макромолекуле роль функциональных узлов вулканизационной наносетки (рисунок 1).

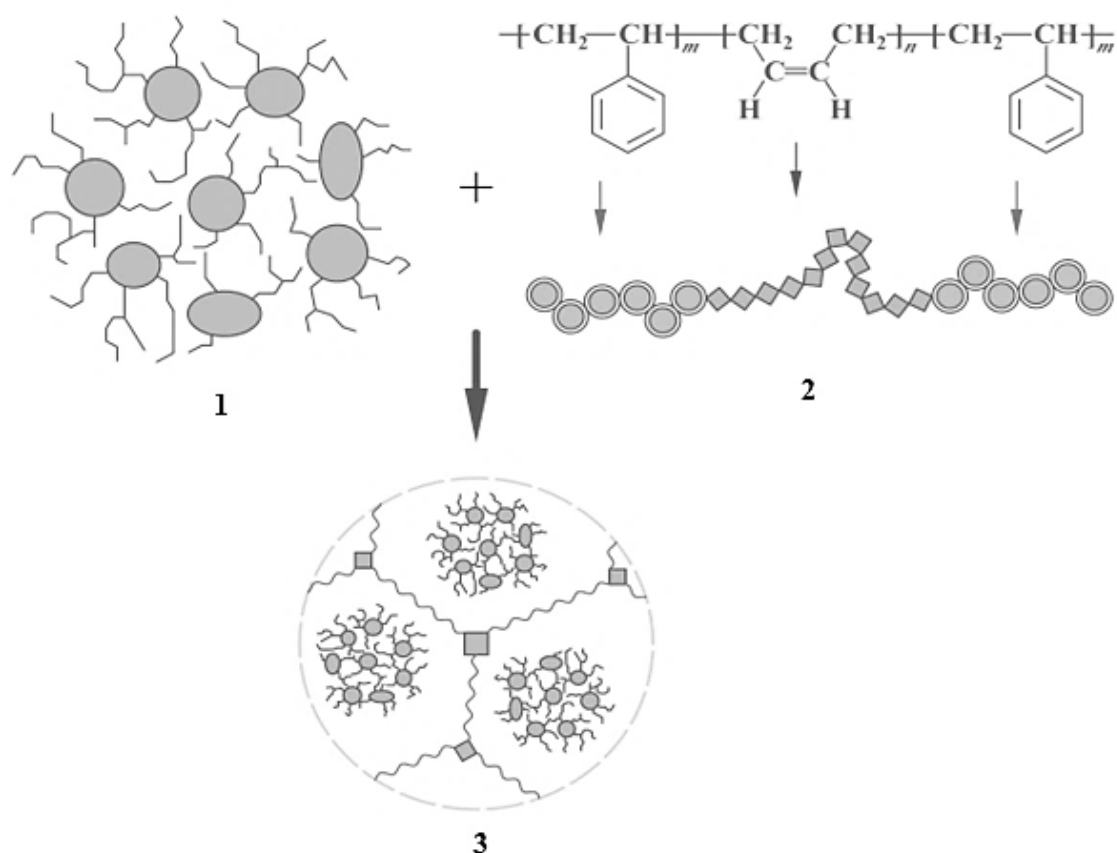


Рисунок 1 – Схема формирования микроструктуры битумных нефтяных вяжущих, модифицированных бутадиен-стирольными сополимерами:
1 – битумный фрактальный нанокластер; 2 – стирол-бутадиен-стирольная макромолекула; 3 – полимерно-битумное нановяжущее

Введение полимерных нанокомпозиционных модификаторов в нефтяной битум обеспечивает усиление адгезии битумного связующего к минеральным компонентам в 2,5 раза, а также заметное увеличение температурного интервала пластичности и деформируемости. В ходе приготовления и транспортировки асфальтобетонных смесей помимо действия повышенной температуры 170-200°C на эти композиции оказывают влияние межфазовые поверхностные явления, а в эксплуатируемом асфальтобетоне дорожного полотна высокоскоростных автомагистралей – разнообразные климатические и физико-механические деградирующие факторы.

Востребованным трендом в технологии производства асфальтобетона техногенных отходов: шлаков, золы-уноса; разнообразных углеродсодержащих отходов нефтеперерабатывающей промышленности, коксо-, лесохимических производств и т.п. Асфальтобетонные композиции с

добавкой отработанного измельченного асфальтобетона (не более 30% по массе) используются для уменьшения стоимости реконструкции дорожной инфраструктуры. Также следует отметить, что технология производства инновационных нановязущих для устройства асфальтобетонных покрытий эффективно дополняется ресурсосберегающим использованием битумных кровельных отходов (7, с. 138). Высокоэффективное улучшение макромолекулярными нанокомпозитами технологических параметров (8, с. 51) нефтяных битумных вяжущих материалов основано на надмолекулярных взаимодействиях углеводородных асфальтенов и структурирующих добавок нанокластерных блоков полимеров.

Заключение: Подводя итоги можно сделать вывод, что добавление в состав битумных дисперсных вяжущих модифицирующих углеродсодержащих полимерных нанокомпозитов является эффективной технологией усовершенствования физико-механических характеристик нефтяных битумов и повышения долговечности дорожных покрытий в 2-3 раза. Битумные вяжущие асфальтобетонов, модифицированные полимерными нанокомпозитами, имеют в упругопластичном состоянии более высокую адгезию, широкий диапазон термопластичности, высокоэластичности от -70°C до $+90^{\circ}\text{C}$.

Список литературы

1. Калгин Ю.И. Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов. Воронеж: ВГУ, 2006. 271 с. EDN QNUDYX.
2. Халиков Р.М., Иванова О.В., Глазачев А.О. Супрамолекулярное улучшение полимерными нанокомпозитами технологических параметров асфальтобетонов // Актуальные проблемы технических наук: Материалы Международной конф. Уфа: УГНТУ, 2022. С.432-436. EDN FHIQVG.
3. Porto M., Caputo P., Loise V. et al. Bitumen and bitumen modification. Applied Sciences. 2019. V.9, No.4. P.742. EDN WUSDOZ.
4. Шуткова С.А., Доломатов М.Ю. Исследование электронной и надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов. Российский электронный научный журнал. 2021. №2(40). С.106-120. EDN RWJHTD.
5. Пудовкин А.Н., Халиков Р.М., Булатов Б.Г. и др. Цифровое регулирование параметров в системе автоматизированного управления производством асфальтобетонной смеси. Электротехнические и информационные комплексы. 2021. Т.17. №3-4. С.103-113. EDN HEKXXX.
6. Евдокимова Н.Г., Махмутова А.Р., Лунева Н.Н. О выборе технологии получения полимерно-битумных вяжущих. Нефтегазовое дело. 2025. №2. С.185-205. EDN BRVUFZ.
7. Korotkova L.N., Ivanova O.V., Khalikov R.M. Promising use of bitumen waste of soft roofs in the construction of highways // Сб. Международ. конф. «Обращение с отходами: современное состояние и перспективы». Уфа: УГНТУ, 2021. Р.136-140. EDN OHFKOE.
8. Недосеко А.И., Халиков Р.М., Павлов С.Ю., Глазачев А.О. Супрамолекулярное улучшение эксплуатационных характеристик асфальтобетонных покрытий дорог структурирующими добавками функциональных полимеров. Умные композиты в строительстве. 2025. Т.6, №4. С.43-54. EDN BGNCBM.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОПАРАФИНОВЫХ АГРЕГАТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Г.Р. Фазылзянова, А.Ф. Рахматуллин

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, г. Казань

Введение: В современном нефтехимическом производстве одной из ключевых задач является управление свойствами нефтяных дисперсных систем, которые в свою очередь зависят от фазового поведения наиболее проблемных компонентов нефти: асфальтенов и парафиновых углеводородов. Еще в начале 2000х годов была предпринята попытка создания единой теории фазовых переходов в нефти, учитывающей их коацервацию или самосборку (1, с. 141). Тем не менее, до сих пор появляются все новые и новые данные о фазовой устойчивости асфальтенов и парафинов в нефти, и попытки построения фазовых диаграмм, учитывающих все перечисленные факторы, не убывают. При этом часто исследователи получают диаграммы, на которых области фазового поведения парафинов и асфальтенов никак не связаны друг с другом (2, с. 11), несмотря на то, что получено множество данных об их взаимном влиянии. Так, например, в ряде работ экспериментально установлено, что асфальтены могут взаимодействовать с молекулами парафинов в процессе их кристаллизации, тем самым изменяя как морфологию кристаллов (3, с. 1), так и свойства самой нефти. Отмечено, что асфальтены в молекулярном состоянии не влияют на температуру плавления парафинов, а в агрегированном состоянии приводят к ее снижению (4, с. 4095). Авторами (5, с. 9570) замечено, что по мере увеличения содержания асфальтенов от 0 до 0.20 масс.% в растворе парафинов размер кристаллов парафина постепенно уменьшается, а форма кристаллов парафина из стержневидной превращается в эллиптическую. С другой стороны, на структуру агрегата асфальтенов также могут оказывать влияние разные факторы. Так, было показано, что к деформации «пачки» асфальтенового наноагрегата могут привести наличие в молекуле асфальтенов нафтеновых фрагментов (6, с. 24), присутствие молекул воды (7, с. 39), а также присутствие твердых парафинов (8, с. 197) в нефти. В результате подобных изменений не только меняется фазовое поведение асфальтенов и парафинов, но и изменяются реологические характеристики нефти (9, с. 355).

С целью определения реологических параметров наиболее чувствительных к образованию совместных фаз парафинов с асфальтенами было проведено изучение вязкостно-температурных зависимостей модельных нефтяных систем с разным содержанием асфальтенов и твердых парафинов.

Методы: В качестве основы модельных систем были выбраны нефтяные мальтены, выделенные в результате деасфальтизации нефти Аканского

месторождения, из которой предварительно были отогнаны легкие фракции с $t_{н.к.} < 200^{\circ}\text{C}$. В качестве добавок фазообразующих компонентов были использованы выделенные из этой же нефти асфальтены, а также $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ нормального строения, моделирующий поведение твердых парафинов в нефти. Реологические свойства нефтяных моделей исследовали на ротационном вискозиметре SMART (Fungilab, Италия) с использованием адаптера для малых проб с цилиндрической геометрией и термостатирующей рубашкой.

Ранее нами было показано (10, с. 128), что ниже 30°C поведение нефтяных систем определяется наличием кристаллической фазы твердых парафинов, а выше 30°C структурой асфальтеновых агрегатов. В таблице 1 приведены результаты сравнения динамической вязкости, измеренной при скорости сдвига 1.7 c^{-1} , для разных участков вязкостно-температурных кривых модельных нефтяных систем с различным содержанием асфальтов и парафиновых углеводородов.

Таблица 1

Вязкость при 20 и 50°C модельных нефтяных дисперсных систем с разным содержанием асфальтенов и парафиновых углеводородов

Обозначение и состав модельной системы	Вязкость модели, мПа·с	
	при 20°C	при 50°C
М0 – Мальтены 100%	403	95
М5а – Мальтены + 5 % асфальтенов	728	215
М5а1п – Мальтены + 5% асфальтенов+ 1% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	1668	220
М5а3п – Мальтены + 5% асфальтенов+ 3% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	2835	358
М5а5п – Мальтены + 5% асфальтенов+ 5% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	6361	290
М5п – Мальтены + 5% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	6210	89
М1а5п – Мальтены + 1% асфальтенов+ 5% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	6212	162
М3а5п – Мальтены + 3% асфальтенов+ 5% $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	6268	196

Результаты: Показано, что с увеличением концентрации парафиновых углеводородов в нефтяной дисперсной системе: вязкость при 20°C увеличивается с 728 для модели без парафинов (М5а) до 1668, 2835 и 6361 мПа·с при добавлении 1, 3 и 5 % $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, соответственно. При этом, при увеличении содержания асфальтенов в системе с 5 % парафинов (модели М1а5п, М3а5п, М5а5п) значение вязкости при 20°C меняется в пределах ошибки измерения: от 6210 до 6361 мПа·с. Тогда как при 50°C изменения вязкости не так однозначны. Из общей тенденции увеличения вязкости с увеличением содержания асфальтенов выпадает модельная нефтяная система с 5 % асфальтенов и 3 % парафинов (модель М5а3п). Более высокое значение вязкости этой системы может свидетельствовать о формировании объемных агрегатов асфальтенов, возможно с совместной фазой, а именно с образованием асфальтенопарафиновых агрегатов.

Заключение: Таким образом, в результате нашего исследования показано, что значение динамической вязкости нефтяной системы,

измеренное при 50 °С и скорости сдвига 1.7 с⁻¹, является чувствительным к процессам, связанным с образованием совместных фаз парафинов с асфальтенами, и может быть использовано для идентификации начала процесса образования асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтяных дисперсных системах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-29-01651).

Список литературы

1. Mansoori G. A. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2009. V. 2(2). P. 141-167. DOI 10.1504/ijogct.2009.024884.
2. Лобанов А.А., Ивакин Ю.Н., Пустова Е.Ю. Исследование фазового поведения тяжелых компонентов пластовых флюидов. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2016. № 2(14). Ст.14. С. 1-15.
3. Lei Y., Li S., Liu X., Wang H., Zhu H., Gao Y., Peng H., Yu P. Effect of existence state of asphaltenes on microstructure of wax crystals: Fractal dimension and unit cell structure // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 365. Article 120132. DOI 10.1016/j.molliq.2022.120132.
4. D'Avila F.G., Silva C.M.F., Steckel L., Ramos A.C.S., Lucas E.F. Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of EVA as a wax crystal modifier: A study using model systems // Energy & Fuels. 2020. V. 34. P. 4095-4105. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b04166.
5. Xue H., Zhang J., Han S., Sun M., Yan X., Li H. Effect of Asphaltenes on the Structure and Surface Properties of Wax Crystals in Waxy Oils. // Energy & Fuels. 2019 V. 33. P. 9570–9584. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b01825.
6. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Долomatова М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе// Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 20-25.
7. Lv G., Gao F., Liu G., & Yuan S. The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. V. 515. P. 34–40. DOI 10.1016/j.colsurfa.2016.11.066.
8. Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Morozov V.I. ESR Spectroscopy in Geochemical Studies of Asphaltenes of Crude Oils from Tatarstan Oil Fields // Petroleum Chemistry. 2023. V. 63. P. 403–412. DOI: 10.1134/S0965544123030179.
9. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Романов Г.В., Барская Е.Е. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах. М.: Наука, 2015. 412 с.
10. Barskaya E.E., Ganeeva Y.M., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N., Karabut Y.L. Viscosity–Temperature Properties of Model Oil Systems Rich in Asphaltenes and Paraffins // Petroleum Chemistry. 2023. V. 63. P. 128–137. DOI: 10.1134/S0965544123020160.

ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

А.Г. Фазлитдинова, И.П. Карих, И.А. Васильев, В.А. Тюменцев,
С.Д. Ваулин

ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет, г. Челябинск

Введение: Искусственные графитированные материалы востребованы в высокотехнологичных отраслях благодаря уникальному сочетанию характеристик: низкой плотности, термо- и химостойкости, высокой электро- и теплопроводности, а также сохранению прочности в условиях экстремальных температур. Технология получения таких материалов на основе нефтяных или пековых коксов достаточно хорошо отработана. Показано, что физико-химические свойства материалов определяются конечной микро- и макроструктурой, формирование которой зависит, в частности, от последовательности структурно-химических превращений в исходном углероде в процессе термообработки (1, с. 1-8; 2, с. 459-473; 3, с. 1-6). Интерес к изучению структуры углеродных материалов, последовательности структурных преобразований в процессе термомеханического воздействия обусловлен в том числе развитием методов пробоподготовки для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, новых подходов к анализу данных рентгеноструктурного анализа, а также применением метода комбинационного рассеяния (КР) для получения новых данных о тонкой структуре материалов на различных этапах перехода из «рентгеноаморфного» состояния в структуру графита. В литературе имеются данные полученные методом рентгеноструктурного анализа (4, с. 8903-8905; 5, с. 6-13), согласно которым в углеродном материале могут формироваться промежуточные метастабильные состояния со значением межплоскостного расстояния d_{002} равными 3,37, 3,39, 3,425, 3,44 и 3,55/3,68 Å.

Методы: В качестве объектов исследования выбраны образцы, приготовленные на основе нефтяных и пековых коксов. Термообработку образцов углеродных материалов в интервале температур 1100-2200°C проводили в трубчатой печи Таммана в среде азота чистотой 99,99% при атмосферном давлении. Скорость подъема температуры до заданной - 300 град/час, время изотермической выдержки 3 часа. Исследование тонкой структуры углеродного материала в процессе размола проведено на материале природного графита, механически диспергированного в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с помощью порошкового дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в геометрии Брегга-Брентано (фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучение, сканирование).

Межплоскостные расстояния и размеры ОКР (L_{hkl}) определяли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне $350-4000\text{ см}^{-1}$ с помощью лазерного спектрометра КР фирмы EnSpectr (Россия) с длиной волны 532 нм. Средние размеры ОКР (L_a , нм) в базисной плоскости определяли по формуле, предложенной в (6, с. 2). Определение значения межплоскостного расстояния d_{002} прямыми методами проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JEM2100.

Результаты и обсуждение: Показано, что профили дифракционных максимумов (002) образцов углеродного материала, прошедших высокотемпературную обработку, не симметричны. Асимметрия максимумов может быть обусловлена одновременным сосуществованием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния (4, с. 8903-8905; 5, с. 6-13).

По центру тяжести и интегральной ширине асимметричных максимумов вычислены средние значения межплоскостных расстояний d_{002} и размеров областей когерентного рассеяния L_{002} , рис.1. В процессе термообработки наблюдается уменьшение средних значений d_{002} , в то время как средние значения L_{002} углеродного материала достаточно плавно увеличиваются от ~ 3 до ~ 23 нм.

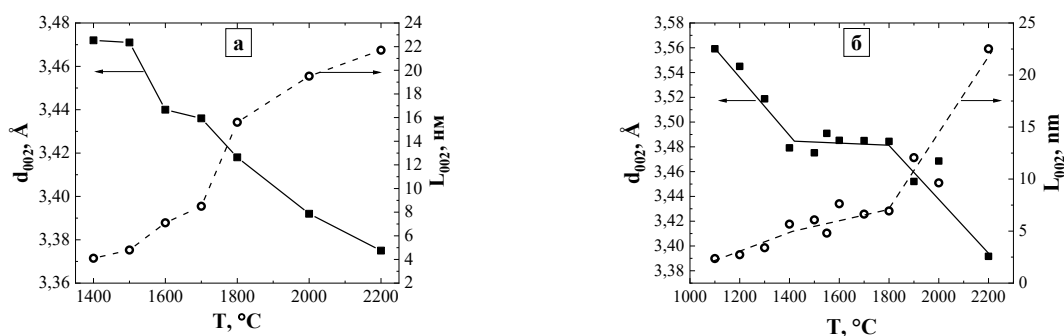


Рисунок 1. – Изменение средних значений межплоскостного расстояния (d_{002}) и размеров областей когерентного рассеяния (L_{002}) углеродного материала на основе нефтяного (а) и пекового (б) коксов в процессе термообработки

Проведен анализ тонкой структуры углеродного материала путем разделения профиля асимметричного дифракционного максимума (002) на симметричные компоненты, описываемые функцией Пирсона. Показано, что в углеродных материалах в процессе высокотемпературной обработки одновременно формируются не более трех метастабильных состояний, рис. 2. Компонентный состав углеродного материала зависит от температуры обработки. Таким образом, углеродный материал на всех стадиях высокотемпературной обработки неоднороден, включает несколько метастабильных «переходных» состояний, отличающихся значением d_{002} .

Вычисленные значения d_{002} метастабильных состояний, определенные по центрам тяжести компонент разложения асимметричных дифракционных максимумов углеродных материалов, находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе (4, с. 8903-8905; 5, с. 6-13) данными.

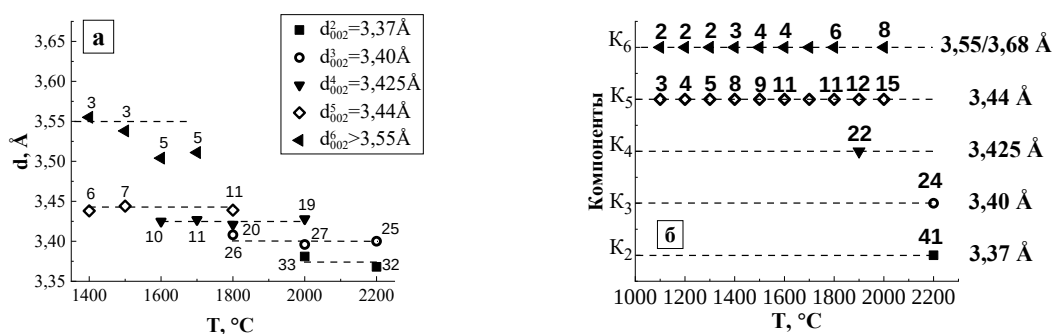


Рисунок 2. – Температурные области сосуществования метастабильных состояний и последовательность изменения фазового состава углеродного материала, изготовленного на основе нефтяного (а) и пекового (б) коксов. Над маркером обозначены размеры ОКР метастабильных состояний (L_{002} , нм)

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучена тонкая структура чешуек природного графита, прошедшего механическое диспергирование в течение 2700 минут в атмосфере воздуха. На рис. 3 приведено ПЭМ изображение одной из исследуемых чешуек графита. Отчетливо наблюдаются области, отмеченные № 1-4, упорядоченной слоистой структуры – области прямого разрешения кристаллической решетки. Размеры таких областей вдоль базисных плоскостей графита более 20 нм. Для определения межплоскостного расстояния областей проведен анализ профиля интенсивности в направлении, перпендикулярном плоскостям, с помощью программы ImageJ. На рисунке приведены профили интенсивности кристаллической решетки графитовых плоскостей вдоль линий, отмеченных в областях 1 и 2, вычисленное межплоскостное расстояние d_{002} составляет $\sim 3,424$ и $3,451$ Å соответственно. Межплоскостные расстояния d_{002} областей 3 и 4 составляют $\sim 3,377$ и $3,360$ Å. В пределах одной частицы углеродного материала наблюдаются несколько областей когерентного рассеяния, отличающиеся значением межплоскостного расстояния. Полученные методом ПЭМ данные согласуются со значением d_{002} , вычисленными по данным рентгеноструктурного анализа.

Заключение: Таким образом, в углеродном материале, прошедшего высокотемпературную обработку, а также механическое диспергирование, одновременно присутствуют несколько метастабильных состояний. В процессе графитации происходит последовательное формирование метастабильных состояний со значением межплоскостных расстояний приближающихся к таковым идеального графита. Наблюдаемая зависимость

состава метастабильных состояний от продолжительности обработки позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала в термодинамически равновесное состояние развивается через ряд метастабильных состояний, подчиняется правилу ступенчатых переходов Оствальда.

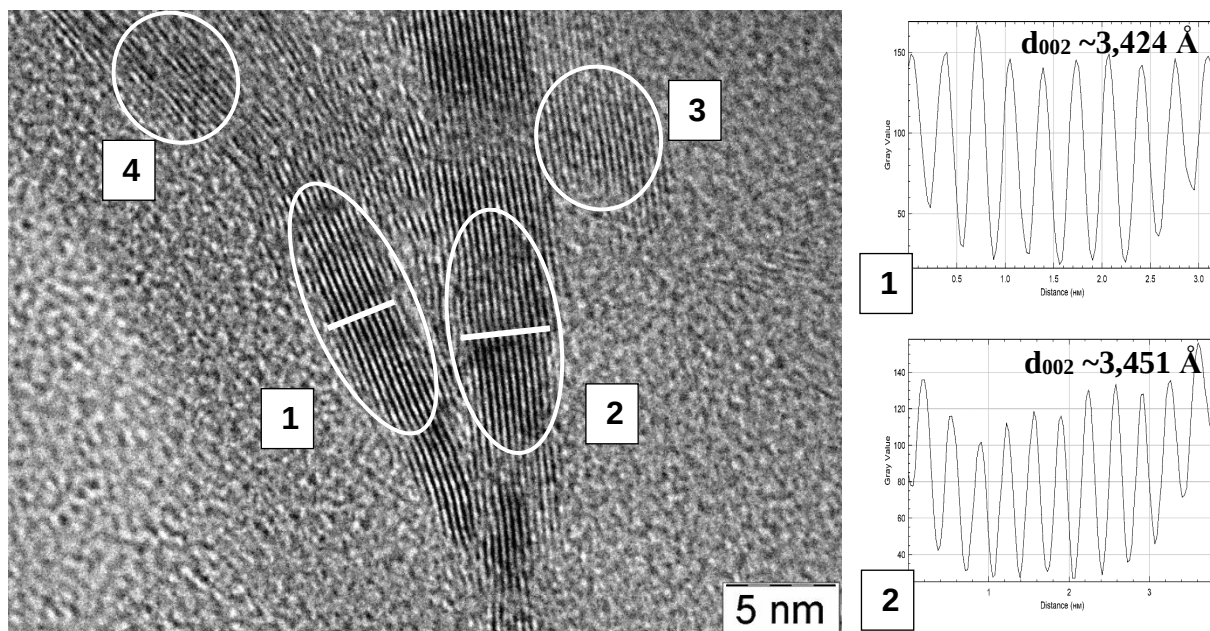


Рисунок 3. – Электронно-микроскопическое изображение чешуйки графита, прошедшего диспергирование в течение 2700 минут в атмосфере воздуха, и профили интенсивностей кристаллической решетки графитовых плоскостей вдоль линии, отмеченной в ОКР 1 и 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований Челябинского государственного университета ФПНИ-2026/16

Список литературы

1. Kurpaska L., Frelek-Kozak M., Wilczopolska M., Bonicki W. et al. Structural and mechanical properties of different types of graphite used in nuclear applications. *Journal of Molecular Structure*. 2020. V.1217. P. 128370. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128370>
2. Liu H. Ch., Zhu Sh., Chang Y. Zh., Hou W. J., Han G.Y. Pitch-based carbon materials: a review of their structural design, preparation and applications in energy storage. *New Carbon Materials*. 2023. V.38. N.3. P.459. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60743-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60743-7)
3. Xu X., Cui L., Shi J., Liu J., Zhu Y. et al. Effects of co-carbonization of medium and low temperature refined pitch and high temperature refined pitch on the structure and properties of needle coke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2023. V.169. P. 105783. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105783>
4. Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33 (12). P. 8903-8905.

5. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки. Изв.вузов. Химия и хим.технология. 2022. Т.65 (3). С.6-13.
6. Cancado L.G., Takai. K, Enoki. T. General equation for the determination of the crystallite size of nanographite by Raman spectroscopy. Applied Physics Letters. 2006. V.88. P.163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>

ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.А.Фазылова, Л.Х.Минибаева

ГАПОУ Колледж нефтехимии и нефтепереработки им. Н.В.Лемаева,
г. Нижнекамск

Актуальность: В статье рассматриваются ключевые сложности, связанные с переработкой тяжёлых нефтяных остатков (ТНО) для получения углеродных материалов. Анализируются физико-химические особенности ТНО, основные технологические проблемы (отравление катализаторов, коксообразование, жёсткие условия эксплуатации), а также существующие и перспективные методы переработки. Особое внимание уделено экономическим и экологическим аспектам, а также направлениям научных исследований, способных повысить эффективность переработки ТНО.

Цель: систематизировать информацию о проблемах и технологических решениях в области переработки тяжёлых нефтяных остатков, обозначить перспективные векторы развития отрасли.

Методы: систематизация отечественных и зарубежных источников по проблемам переработки тяжёлых нефтяных остатков; выявление ключевых физико-химических ограничений и их взаимосвязи с технологическими и экономическими факторами; анализ капитальных и эксплуатационных затрат, периодов окупаемости, а также экологических последствий сжигания ТНО и альтернативных методов переработки.

Высокое содержание асфальтенов, полициклических ароматических углеводородов, гетероатомных соединений и металлов является основной причиной технологических трудностей при их переработке (1, с.93-98).

Ключевые проблемы переработки ТНО: отравление катализаторов металлическими соединениями; интенсивное коксообразование из-за высокого содержания асфальтенов; необходимость жёстких технологических условий (высокое давление водорода), что увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты; экологические риски при сжигании ТНО (выбросы сернистых соединений и окислов тяжёлых металлов) (1, с.101-104; 2 с. 15-19).

Одним из наиболее эффективных методов переработки является гидрокрекинг с суспензионным слоем катализатора, сочетающий термическое крекирование и гидрирование предшественников кокса (3, с.24-29)

Альтернативные подходы включают: использование доноров водорода (водяной пар, метан, синтез-газ); предварительную демеetalлизацию сырья; деструктивные и недеструктивные методы (деасфальтизация, замедленное коксование, флексикокинг); совместную газификацию ТНО с биомассой для получения синтез-газа.

В России распространена технология смешения тяжёлого сырья с лёгкими нефтями с последующей перегонкой по схеме АВТ.

Экономически выгодна переработка ТНО с максимальным возвратом продуктов в производство моторных топлив и масел.

Результаты: Перспективные направления исследований включают разработку энергоэффективных технологий облагораживания тяжёлой нефти, совершенствование методов демеаллизации и деасфальтизации, а также поиск новых катализаторов и доноров водорода. Кроме того, актуально создание экологически безопасных решений для переработки углеводородосодержащих отходов, позволяющих минимизировать воздействие на окружающую среду.

Переработка тяжёлых нефтяных остатков осложняется высоким содержанием металлов (ванадий, никель), которые быстро дезактивируют катализаторы, а также асфальтенов, приводящих к интенсивному коксообразованию и забивке оборудования. Большинство эффективных процессов, например, гидрокрекинг, требуют жёстких условий — давления водорода до 20 МПа и температур около 450 °С, что резко увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты. Кроме того, существующие технологии жёстко привязаны к составу сырья и не дают универсального решения, а сжигание остатков как котельного топлива ведёт к выбросам сернистых соединений и оксидов тяжёлых металлов, что противоречит современным экологическим нормам.

В России широко распространена технология смешения тяжёлого сырья с более лёгкими нефтями с последующей перегонкой по схеме АВТ. Результат — получение бензиновой фракции, керосина, дизельного топлива и большого количества вакуумного дистиллята.

Экономически наиболее выгодна переработка ТНО с максимальным возвратом продуктов в производство моторных топлив и масел.

Ужесточение экологических требований (например, запрет в странах ЕС на потребление мазута с содержанием серы более 1 %) стимулирует развитие новых технологий.

Чтобы решить проблемы переработки ТНО, нужно создавать менее энергозатратные методы очистки тяжёлой нефти, улучшать удаление металлов и смол, искать новые катализаторы и вещества-доноры водорода. А ещё важно развивать совместную переработку нефтяных остатков с биомассой и придумывать безопасные для экологии способы утилизации таких отходов (4, с.52-56)

Заключение: Переработка тяжёлых нефтяных остатков остаётся сложной задачей из-за их сложного состава, склонности к коксообразованию и коррозии, необходимости жёстких режимов и экологических ограничений. Дальнейший прогресс в этой области зависит от внедрения новых катализаторов, решения проблем демеаллизации и деасфальтизации, а также от комплексного сочетания деструктивных и недеструктивных методов.

Список литературы

1. Ахметов А. Ф., Красильникова Ю. В. Деметаллизация тяжёлых нефтяных остатков — основная проблема глубокой переработки нефти // Башкирский химический журнал. — 2011. — Т. 18, № 2. — С. 93–98.
2. Шмелькова О. И. и др. Развитие деструктивных процессов переработки нефтяных остатков в России и за рубежом // Мир нефтепродуктов. — 2013. — № 9. — С. 15–19.
3. Туманян Б. П., Петрухина Н. Н. Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ // Технологии нефти и газа. — 2010. — № 6. — С. 24–29.
4. Самедова Ф. И. и др. Очистка нефтей и тяжёлых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. — 2008. — Т. 3, № 2. — С. 52–56.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ТВЁРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

И.В. Казаев, Д.А. Левашов, О.А. Белотелов, М.Ю. Долوماتов

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Влияние давления на структуру твёрдых продуктов термоллиза является малоизученной областью, равно как и влияние давления на саму кинетику процесса. Разработка эффективных инструментов анализа и классификации готовой продукции позволит повысить достоверность в оценке свойств и качеств полученных твёрдых остатков, а также обеспечит стабильность ведения технологического процесса.

Целью работы является исследование влияния технологического режима на структуру твёрдых продуктов термоллиза, полученных из высококипящей нефтяной фракции (400 °С+)

Методы: Объектом исследования является высококипящая нефтяная фракция (400 °С+), время проведения процесса термоллиза – 4 часа под избыточным давлением (5, 10, 15 кгс/см²), при температуре 450 °С.

Для исследования твёрдых продуктов термоллиза были использованы микроскопия в поляризованном свете (поляризационный микроскоп Axio Imager Zeiss), спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановский комплекс на базе оптического микроскопа ФотонБио RL638), а также методы электронной феноменологической спектроскопии (1, с. 29-32).

Результаты: Исследуемое сырьё было заранее помещено в реактор установки термоллиза, опрессовано на рабочее давление, в холодильник была подключена постоянная подача жидкого хладагента (воды).

Впоследствии, после выхода на режим, был произведен процесс термоллиза исходного сырья с забором дистиллятных фракций.

Схема лабораторной установки термоллиза представлена на рисунке 1.

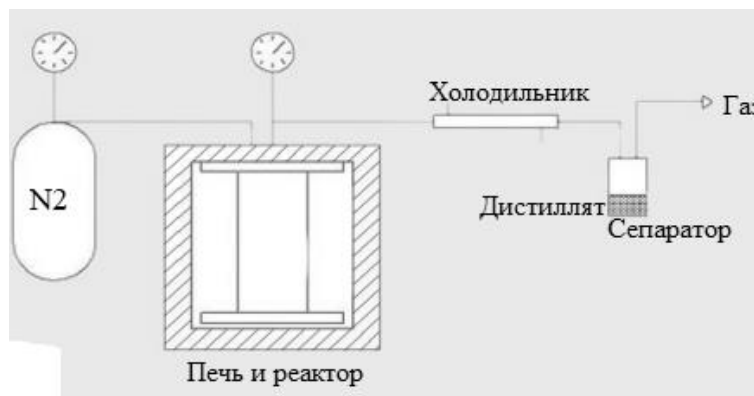


Рисунок 1. Схема лабораторной установки процесса термоллиза

По окончании проведения процесса термолиза, полученные твердые продукты были извлечены из реактора для последующего исследования их свойств. На рисунке 2 продемонстрирован материальный баланс процесса термолиза при температуре 450 °С.



Рисунок 2. Материальный баланс процесса термолиза

По полученным данным материального баланса наблюдается нетривиальная зависимость, а именно снижение выхода остатка почти на 3 % при повышении давления с 10 до 15 кгс/см². Выход газа, как и принято, увеличивался с повышением давления в системе (2, с. 290).

Также была произведена работа по получению снимков микроструктуры полученных остатков. Их фотоизображения представлены на рисунке 3.

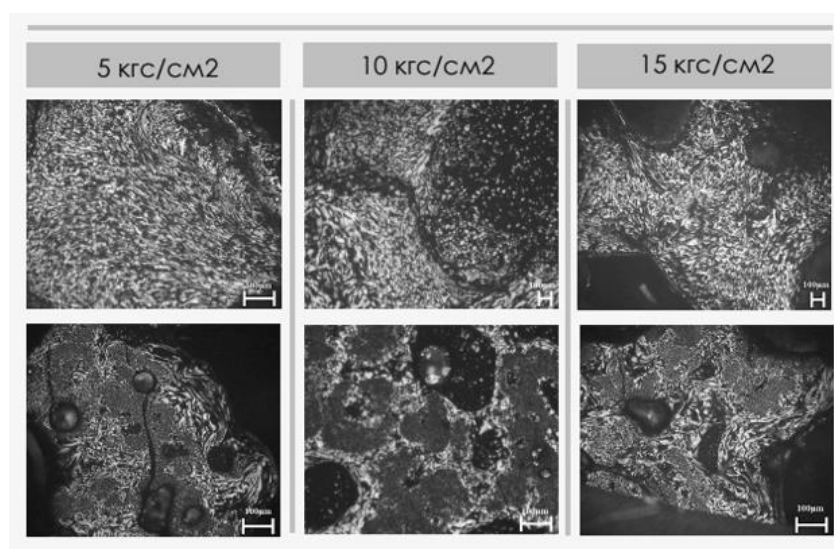


Рисунок 3. Фотоизображения остатков в поляризованном свете

На всех представленных снимках наблюдаются глобулы мезофазы, особенно на снимках, полученных при 10 кгс/см². Однако большая часть поверхности остатков представлена мозаичной структурой с вкраплениями участков изотропных структур, имеющих четкую границу.

В завершение исследований выполнены КР-спектры полученных твёрдых остатков. Результаты КР-спектроскопии (G-пик) свидетельствуют о более интенсивном формировании графитоподобных структур для образца, полученного при давлении в 10 кгс/см². Снимки КР-спектров представлены на рисунке 4.

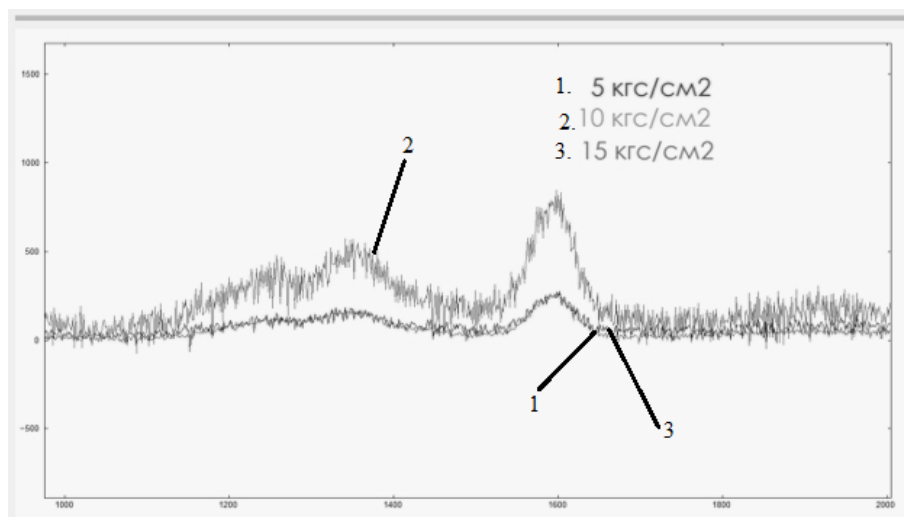


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния твёрдых остатков

Заключение: Причинами наблюдаемых различий в качестве и выходе полученных остатков могут являться:

1. Низкий выход остатка при 5 кгс/см² связан с более интенсивными процессами отгона легких фракций, и как следствие, из-за более интенсивного кипения остатка, снижается вероятность более однородного слияния глобул мезофазы.

2. Повышение давления в системе до 15 кгс/см² отрицательно сказалось на структуре остатка, это можно связать с повышенной конденсацией тяжёлых фракций газопродуктовой смеси, повышенное содержание которых препятствует свободному слиянию мезофазы.

3. Термолиз при 10 кгс/см² показал наилучшие показатели по качеству и выходу остатка, и является неким компромиссом, который компенсирует недостатки протекающих процессов при давлениях в 5 и 15 кгс/см², а именно – интенсивный выход дистиллята и его чрезмерная конденсация в реакционной зоне.

Список литературы

1. Доломатов М.Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем // Химия и технология топлив и масел. 1995. № 1. С. 29-32.
2. Косицына С.С., Бурюкин Ф.А., Буза А.О., Мельчаков Д.А. Коксование гудронов с различным составом и свойствами // Фундаментальные исследования. 2016. № 6. С. 288-293.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЛИЗА СМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

И.В. Казаев, О.А. Белотелов, И.Д. Муртазин, М.Ю. Долوماتов
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Введение: Предварительная термообработка сырья тяжелых нефтяных остатков (ТНО) – это процесс, при котором сырье подвергается контролируемому нагреву с целью получения углеродного остатка анизотропной структуры (1, с. 46). Выбор параметров термолиза (температуры выдержки и количественного соотношения сырья) напрямую влияет на качество получаемого углеродного продукта (2, с. 5).

Целью работы является исследование влияния режима термолиза тяжелых нефтяных остатков на выход и качество углеродных остатков.

Задачи исследования - Проведение термолиза сырья на микроампульной установке при различных температурных режимах; исследование микроструктуры мезофазы полученных остатков методом поляризационной микроскопии; оптимизация параметров (температура, время выдержки, соотношение компонентов) для получения анизотропного углеродного остатка.

Методы: Объектами исследования являются промышленные образцы тяжелой смолы пиролиза (ТСП) и тяжелого газойля коксования (ТГК).

Таблица 1

Физико-химические свойства сырья ТСП и ТГК (1, с. 69) (2, с. 6)

Наименование показателей	ТСП	ТГК
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,044 – 1,085	1,0582
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	~20	0,11
Содержание серы, % масс.	0,1 – 0,4	0,14
Зольность, % масс.	< 0,01	0,003
Фракционный состав по Богданову:		
- температура НК, °С	240 – 280	260
- до 350 °С выкипает, % об.	-	39,5
Групповой углеводородный состав, %		
- парафино-нафтеновые	2,3	14,3
- ароматические	65,0	78,9
- смолы	32,7	6,8
- асфальтены	-	-

Процесс термоллиза осуществлялся на микроампульной установке замедленного коксования. Перед началом процесса требовалась предварительная подготовка, включающая запайку ампул с исходным материалом для коксования (3, с. 2-3).

Термовыдержка сырья происходит при температурном режиме 200-250°C в течение одного часа, затем сырье коксуется в течение 4 часов при температуре 480°C. На выходе образуется дистиллят и углеродный остаток в ампуле, который затем взвешивается для составления материального баланса процесса и последующего исследования его микроструктуры (3, с. 2-3).

После застывания материала на штабиках, полученные образцы углеродного продукта полируются с использованием различных шкур и алмазных паст. После полировки образцы применяются для анализа микроструктуры с помощью поляризационного микроскопа (4, с. 12-13).

Результаты: В ходе проведенных исследований на микроампульной установке при 480°C в течение 4 часов были составлены показатели термоллиза смесей, которые представлены в таблице 2. В качестве сырья использовалось 100 % ТСП, а также ТСП с ТГК в количественном соотношении 90:10, 80:20.

Таблица 2

Показатели термоллиза смесей ТСП/ТГК

Состав сырья и режим	Выход углеродного остатка, % масс.	Балльность	Δb
ТСП 100 % (без термовыдержки)	21,7	4,4	-
ТСП 100 % + термовыдержка 200 °C	25,34	4,6	+0,2
ТСП 100 % + термовыдержка 250 °C	24,64	4,85	+0,45
90 % ТСП / 10 % ТГК	25,20	3,1	-1,1
80 % ТСП / 20 % ТГК	25,32	3,3	-1,3

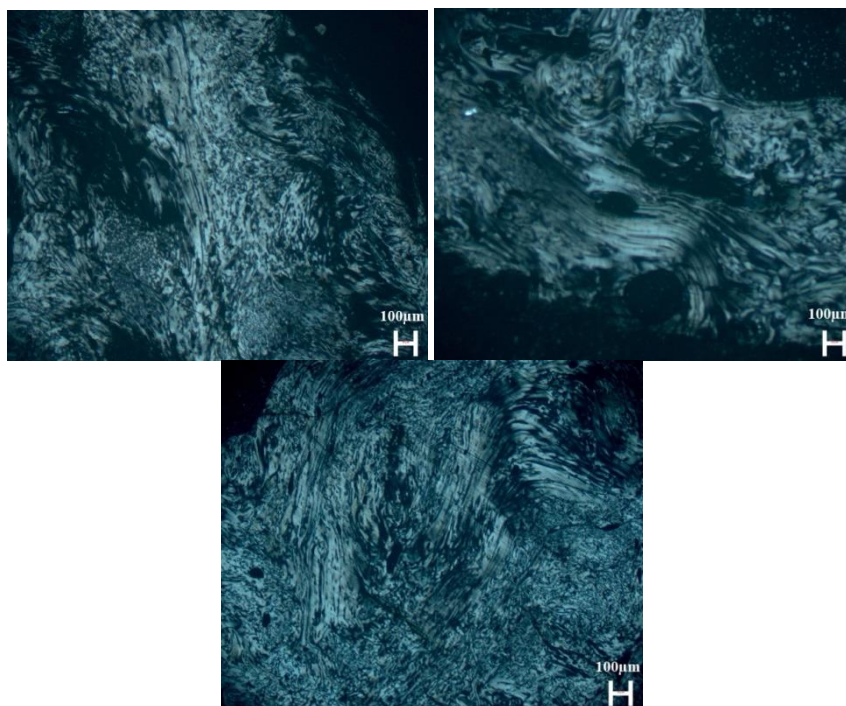


Рисунок 1. Образцы 100% ТСП: без термовыдержки, с $t^{\circ}_{\text{выдержки}} = 200^{\circ}\text{C}$, образец с $t^{\circ}_{\text{выдержки}} = 250^{\circ}\text{C}$ (слева направо).

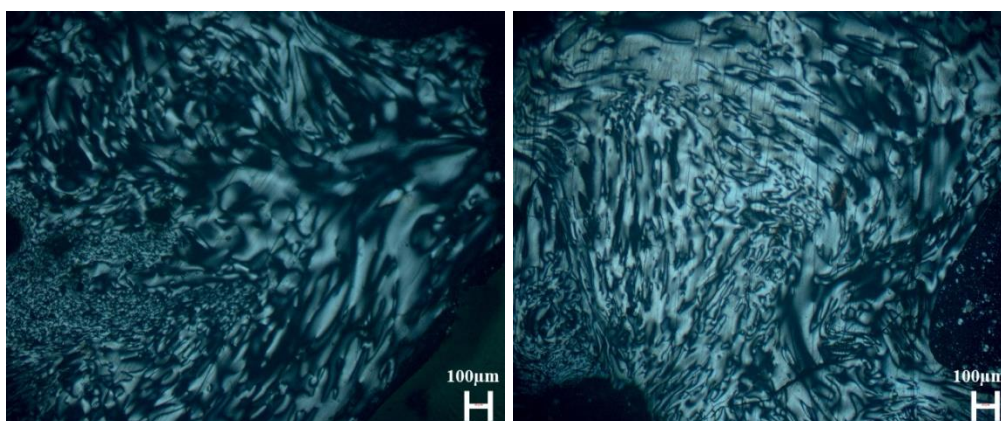


Рисунок 2. Образец ТСП/ТГК 90:10 (слева), Образец ТСП/ТГК 80:20 (справа).

Обсуждение. По данным структурного анализа при термолизе 100 % ТСП наблюдается положительная динамика выхода и качества углеродного продукта. Предварительная термовыдержка при 200°C позволяет увеличить выход углеродного остатка с 21,7 % до 25,34 % при росте балльности мезофазы с 4,4 до 4,6. Повышение температуры термовыдержки до 250°C приводит к дальнейшему росту балльности мезофазы до 4,85. Выход углеродного остатка при этом снижается до 24,64 % (2, с. 10).

ТСП является более реакционноспособным сырьем, чем аналоги (ТГКК и ТГК). При термовыдержке происходит образование зародышей мезофазы (2, с. 10), вследствие чего активизируются процессы дегидрополиконденсации,

увеличивается выход углеродного остатка и улучшаются анизотропные свойства (2, с. 5; 3, с. 14).

Добавление ТГК к ТСП дает положительный выход углеродного остатка (25,20-25,32 %) , но отрицательно сказывается на его структуре. Наличие в ТСП асфальтенов, а в ТГК – концентратов полициклических ароматических углеводородов, предположительно, препятствует их эффективному взаимодействию (1, с. 69; 2, с. 6). Газойль коксования оказывает влияние на осаждение асфальтенов смолы пиролиза и за счет этого процесс дегидрополиконденсации идет медленнее. Структура углеродного остатка формируется более однородной, при этом увеличивается доля изотропной части (2, с. 10).

Закключение: 1. Термообработка 100 % ТСП при 200 °С повышает выход углеродного остатка с 21,7 до 25,34 %, балльность мезофазы растет с 4,4 до 4,6.

2. При термовыдержке 250 °С балльность достигает 4,85, но выход углеродного продукта снижается до 24,64 %.

3. Добавление 10-20 % ТГК к ТСП позволяет достичь выхода на уровне 25,20-25,32 %, но снижает качество на 1,1-1,3 единиц балльности, уменьшая анизотропию.

Список литературы

1. Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И. Характеристика тяжёлой смолы пиролиза и её применение для получения нефтяного кокса // Труды Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленные технологии. 2018. С. 68–72.

2. Лапшин И. Г., Гильмутдинов А. Т., Валитов Р. Э., Сиразитдинова А. Р. Разработка технологии коксования низкосернистого и высокоароматического сырья для получения кокса анизотропной структуры // Universum: технические науки. 2019. № 12(69).

3. Бурангулов Д. З. Макрокинетические закономерности процессов формирования игольчатого кокса из ароматических углеводородных фракций. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2024. 24 с.

4. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. Введ. 07.01.85. М.: Изд-во стандартов, 2006. 20 с.

УДК 620.197.3

**СИНТЕЗ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

И.Ф. Садретдинов¹, А.В. Слобода², И.А. Султанбекова³

Институт нефтепереработки и нефтехимии¹

ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате, г. Салават²

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа³

ООО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават³

Введение: Современные системы оборотного водоснабжения служат для теплообмена, предотвращая перегрев оборудования, и обеспечивают эффективную работу различных установок. Однако с течением времени в таких системах возникают проблемы, связанные с образованием коррозии металлических конструкций, отложением солей жесткости, оседающих на оборудовании, размножением бактерий, всё это снижает срок службы оборудования и приводит к значительным эксплуатационным затратам.

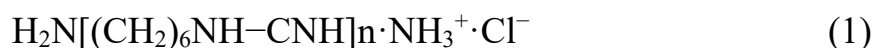
Методы: В этих условиях создание новых реагентов комплексного действия является актуальным направлением развития реагентной обработки циркуляционных вод нефтеперерабатывающих предприятий (далее – НПЗ).

В качестве водяных систем охлаждения выделяют два основных типа циркуляционных контуров – открытый и замкнутый (закрытый).

Результаты: В соответствии с целями, определёнными для открытых систем оборотного водоснабжения НПЗ, нами был разработан новый комплексный реагент, обозначенный как БКС (биообрастание – коррозия – солеотложение), на основе ПГМГ и НТФК для комплексной защиты систем оборотного водоснабжения от коррозионных процессов, образования солеотложений и биообрастания при высоком уровне эффективности по каждому из направлений (1, с. 81).

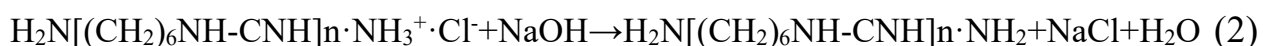
Синтез реагента БКС осуществляется по четырёхстадийному технологическому процессу в «мягких условиях» без применения сложного оборудования.

На первой стадии готовят 50% масс. водный раствор ПГМГ гидрохлорида, получаемого по отечественной технологии на основе дешёвого и доступного сырья (1) ($n = 4-50$):



На второй стадии проводят реакцию водного раствора ПГМГ гидрохлорида с 50% масс. раствором гидроксида натрия с образованием ПГМГ

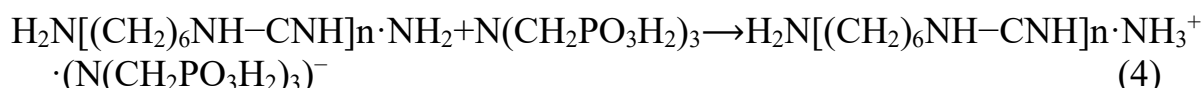
(свободного основания полимера) (2) ($n = 4-50$):



На третьей стадии готовят 50% масс. водный раствор НТФК (3):



На четвёртой стадии осуществляют взаимодействие ПГМГ с НТФК с получением концентрата БКС, представляющего собой товарную форму реагента (4) ($n = 4-50$):



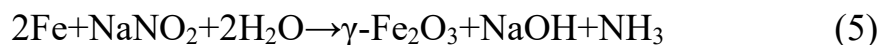
Включение в состав реагента фосфонатного компонента обеспечивает ингибирование солеотложений и коррозии на теплопередающих поверхностях.

Товарная форма БКС характеризуется следующими показателями: прозрачная бесцветная жидкость без осадка, $\text{pH}=6,39$ ед., плотность $1,1 \text{ г/см}^3$, кинематическая вязкость $12,484 \text{ мм}^2/\text{с}$, температура застывания $-11,1^\circ\text{C}$, что обеспечивает удобство транспортировки и дозирования в условиях эксплуатации систем оборотного водоснабжения.

Разработка и реализация четырёхстадийной схемы синтеза комплексного реагента БКС подтвердили возможность создания эффективной композиции на основе ПГМГ и НТФК для применения в системах оборотного водоснабжения НПЗ. В результате проведённых лабораторных исследований установлено, что новый многофункциональный реагент демонстрирует высокую эффективность одновременного воздействия на три ключевых процесса: коррозию, образование солевых отложений и биообрастание. По сравнению с применяемыми отечественными реагентами и зарубежными аналогами, композиция БКС показала лучшие результаты: степень защиты от коррозии достигала 91% при дозировке 60 мг/дм^3 , предотвращение солеотложений составило 100% при дозировке 30 мг/дм^3 , а ингибирование роста микроорганизмов - 100% при дозировке 20 мг/дм^3 .

Для замкнутых (закрытых) водных контуров охлаждения компрессоров и иного технологического оборудования промышленных предприятий нами разработана и предложена рецептура нового универсального ингибитора коррозии на основе нитритов.

Нитриты представляют собой неорганические соединения и относятся к анодным ингибиторам коррозии, механизм действия которых заключается в пассивации поверхности металла по указанному ниже механизму, в соответствии с реакцией (5) (2, с. 295-297; 3, с. 37; 4, с. 56-62):



Ингибиторы коррозии на основе нитритов не требуют наличия кислорода для формирования защитных пленок и поэтому могут быть наиболее эффективными в замкнутых системах с минимальным содержанием кислорода.

Синтез ингибитора коррозии на основе нитритов, основными компонентами которого являются нитрит и тетраборат натрия, осуществляется с применением однореакторной технологической установки путём дозирования активных компонентов рецептуры и их перемешивания при комнатной температуре до полного растворения образуя многокомпонентный водный раствор ингибитора коррозии.

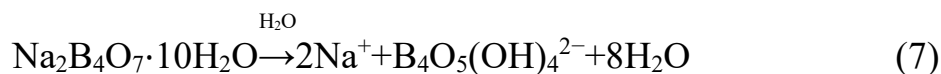
При растворении компонентов в воде происходят следующие процессы диссоциации:

1. Диссоциация нитрита натрия (6):

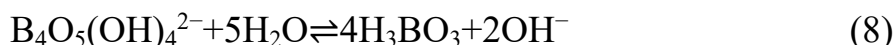


Нитрит натрия полностью диссоциирует в воде на катионы натрия и нитрит-анионы.

2. Диссоциация тетрабората натрия (7):



Далее тетраборат-ион гидролизует с образованием борной кислоты (8):



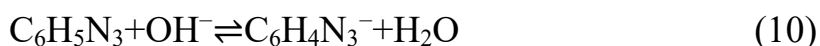
Эта реакция создает слабощелочную среду, что важно для стабильности ингибиторной композиции.

3. Диссоциация гидроксида натрия (9):



Гидроксид натрия полностью диссоциирует, повышая pH раствора и усиливая щелочность системы.

4. Протолитическое равновесие бензотриазола (10):



Бензотриазол в щелочной среде частично депротонируется, образуя анионную форму, которая более эффективно взаимодействует с металлическими поверхностями.

Ингибитор коррозии на основе нитритов, как по результатам лабораторных, так и по результатам опытно-промышленных испытаний, показал высокую эффективность (как в чистой воде, так и в воде, загрязненной различными ионами), позволившую снизить скорость коррозии углеродистой стали до 0,003 мм/год при использовании в дозировках, обеспечивающих содержание нитритов в циркуляционной воде на уровне 300-400 ppm. По результатам всех испытаний предложенная рецептура реагента на основе нитритов была рекомендована к патентованию и к дальнейшему внедрению на установке ОГ и КГ цеха №8 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават».

Заключение: Полученные в ходе работы результаты позволяют повысить срок службы теплообменников и трубопроводов, снизить аварийность, минимизировать затраты на ремонт и увеличить технологическую надёжность производственных циклов НПЗ.

Список литературы

1 Талалай, А.В., Шукайло, Б.Н., Коломиец, П.В. Предупреждение закисления оборотной воды в результате биологической нитрификации // Сборник докладов конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». - М.: ИРЕА, 2003. - С. 81.

2 Veolia Water Tech. Closed Loops Systems [Electronic resource]. URL: www.veoliawatertech.com/crownsolutions/ressources/documents/2/21935,Water-pp295-297.pdf / (date of the application 09.04.2024).

3 L.P. Danilovskaya, R.S. Crimean. Metal corrosion inhibitors: St. Petersburg: SPbGMTU, 2017. 37 p. [In Russian].

4 Розанова, Н.Н. Выбор ингибиторов коррозии для замкнутых контуров систем охлаждения / Н.Н. Розанова, О.В. Плотникова // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. – 2021. – №3. – С. 56-62.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Д.З. Валиев, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, А.Г. Алфаяд

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Актуальность: Для регионов с холодным климатом обеспечение низкотемпературной стабильности дизельного топлива (ДТ) остаётся критической задачей. Кристаллизация высокомолекулярных нормальных алканов (парафинов) при отрицательных температурах приводит к ухудшению текучести, забиванию топливных фильтров и отказам техники. Традиционное использование депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП) эффективно, но требует относительно высоких концентраций (0,07–0,11 % масс.) (1, с. 34). Поиск путей снижения расхода присадок при сохранении или улучшении низкотемпературных свойств является актуальным направлением современной нефтепереработки, особенно в свете требований ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) к предельной температуре фильтруемости (ПТФ) для различных климатических классов (2, с. 180; 3, с. 414).

Цель и задачи: Изучить комбинированное воздействие ультразвуковой обработки (УЗО) и ДДП на основе линейного полиолефина ЛПО-35 и низкомолекулярных растворителей (ПО-30, ПО-60, дистиллят нефтяной абсорбент) на свойства ДТ. Оценить возможность снижения концентрации присадки на 20–30 % без потери низкотемпературного эффекта. Обосновать преимущества совместного применения перед отдельным путём сравнительной оценки температуры застывания, предельной температуры фильтруемости, вязкости и седиментационной устойчивости.

Объекты и методы исследования: Объектом служило гидроочищенное летнее дизельное топливо со следующими исходными характеристиками: температура помутнения –5 °С, ПТФ –6 °С, температура застывания (Тз) –15 °С. В качестве высокомолекулярного компонента ДДП использовали линейный полиолефин ЛПО-35 (температура стеклования –65 °С, прочность ~20 МПа). Низкомолекулярными растворителями служили полиолефины ПО-30, ПО-60 и ДНА, обеспечивающие физико-химическое сродство с высокомолекулярным соединением (4, с. 191-192). Диспергатор вводили для повышения седиментационной устойчивости. Оптимальная концентрация ДДП составляла 0,07–0,09 % масс.

Ультразвуковую обработку проводили на установке UP200H (Hielscher, Германия) с рабочей частотой 24 кГц, интенсивностью 12–600 Вт/см², продолжительность обработки – 1 минута. Определение ПТФ выполняли по ГОСТ 22254 на полуавтоматическом аппарате ПАФ-01. Температуру помутнения и застывания определяли по ГОСТ 5066 и ГОСТ 20287 (метод Б)

с помощью аппарата ЛАЗ-М2. Седиментационную устойчивость оценивали по методике АО «ВНИИ НП».

Сравнивали четыре режима обработки: А – исходное топливо (контроль); В – введение ДДП ЛПО в концентрации 0,07–0,09 % масс.; С – только УЗО (24 кГц, 1 мин); D – комбинированное воздействие ДДП ЛПО и УЗО, при котором концентрацию присадки снижали до 0,05–0,07 % масс. Для каждого режима определяли Тз, ПТФ, кинематическую вязкость при 40 °С, плотность при 20 °С и седиментационную устойчивость.

Результаты и их обсуждение: В ходе экспериментов установлено, что введение ДДП ЛПО-35/ПО30 обеспечивает наибольшее снижение Тз – до –46 °С (депрессия 31 °С) при концентрации 0,07–0,09 % масс. Дальнейшее увеличение дозировки (до 0,11 % масс.) приводит к повышению Тз на 2–3 °С из-за агрегации молекул присадки. Добавление диспергатора в состав ДДП практически не влияет на Тз, но понижает ПТФ на 9–11 °С и предотвращает агломерацию и осаждение парафинов при длительном хранении ниже температуры помутнения. Это обеспечивает высокую седиментационную устойчивость модифицированного топлива.

Ультразвуковая обработка без присадки даёт временный эффект: кавитация и микропотоки разрушают парафиновые агрегаты и смоло-асфальтеновые оболочки вокруг кристаллов. Вязкость временно падает на 8–10 %, Тз уменьшается на 5–10 °С, ПТФ – на 3–8 °С. Однако при выдержке на холоде (более 4 суток) эффект частично утрачивается из-за рекристаллизации парафинов и восстановления межкристаллических контактов. Седиментационная устойчивость в режиме С оценивается как нестабильная (релаксация) (5, с. 956).

Комбинированный режим D (ДДП ЛПО + УЗО) при снижении концентрации присадки на 20–30 % (до 0,05–0,07 % масс.) обеспечивает Тз до –45 °С и ПТФ до –25 °С, что лишь незначительно уступает режиму В, но превосходит режим С. При этом седиментационная устойчивость остаётся высокой, сравнимой с режимом В. Плотность и кинематическая вязкость модифицированного топлива изменяются незначительно (в пределах 0,5–1,0 %), что обусловлено более высокой молекулярной массой и плотностью самой присадки по сравнению с базовым топливом.

В таблице 1 представлены обобщённые низкотемпературные характеристики ДТ в зависимости от режимов обработки.

Таблица 1

**Низкотемпературные показатели дизельного топлива в зависимости от
способа модификации**

Вариант	Конфигурация	Конц. % масс.	Тз, °С	ПТФ, °С	ν , мм ² /с при 40°С	ρ , кг/м ³ при 20°С	Седиментационная устойчивость
A	Исходное	–	– 15	- 6	2,79	835,8	–
B	ДДП ЛПО	0,07– 0,09	– 40 – 46	-20 –26	2,81 2,82	836,5 837,2	высокая стабильность
C	Только УЗО	–	– 16	–8	2,78	835,5	не стабильная (релаксация)
D	ДДП ЛПО + УЗО	0,05– 0,07	– 36 – 45	- 22 –25	2,80 2,81	836,0 836,2	высокая стабильность

Обозначения: A – исходное топливо; B – ДДП ЛПО; C – УЗО; D – ДДП ЛПО + УЗО.

Для наглядной интерпретации совместного влияния ДДП и УЗО была построена карта интегрального отклика ДТ в среде MATLAB (рис. 1). В основу визуализации положен нормированный интегральный показатель, учитывающий изменение Тз, ПТФ и седиментационной устойчивости при различных режимах обработки. Обобщённо такой показатель может быть представлен в виде взвешенной функции отклика (формула 1):

$$I = w_1 E_{Tz} + w_2 E_{PTF} + w_3 S, \quad (1)$$

где E_{Tz} – нормированный эффект снижения Тз, E_{PTF} – нормированный эффект улучшения ПТФ, S – индекс седиментационной устойчивости, $w_1 - w_3$ – весовые коэффициенты значимости соответствующих параметров.

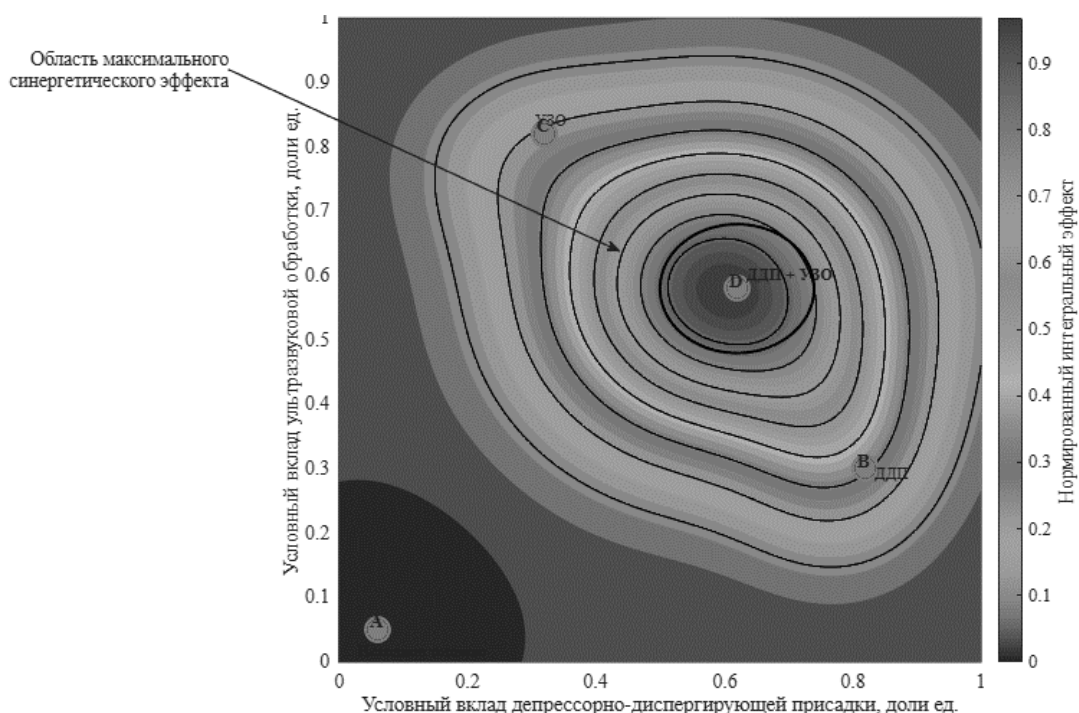


Рисунок 1. Карта интегрального отклика ДТ при воздействии ДДП и УЗО

Обозначения: *A* – исходное топливо; *B* – ДДП ЛПО; *C* – УЗО;
D – ДДП ЛПО + УЗО.

Как видно из рисунка 1, область максимального интегрального эффекта соответствует комбинированному воздействию (*D*), что указывает на синергетический характер совместного действия ДДП и УЗО. При этом режим только УЗО даёт более слабый и менее устойчивый эффект, тогда как использование одной присадки обеспечивает выраженное улучшение низкотемпературных свойств, но без дополнительного физического усиления. Комбинированный вариант позволяет сохранить низкие значения T_z и ПТФ при меньшей концентрации присадки, одновременно обеспечивая высокую седиментационную устойчивость.

Заключение: Проведённые исследования показали, что депрессорно-диспергирующая присадка на основе ЛПО-35/ПО30 эффективно регулирует процесс кристаллизации парафинов, обеспечивая стойкое снижение T_z (на 30–36 °C) и ПТФ (на 9–11 °C) без ухудшения других эксплуатационных свойств ДТ. Ультразвуковая обработка сама по себе временно улучшает реологию и ПТФ, но эффект частично обратим. Комбинированное воздействие ДДП и УЗО позволяет совместить долговременный депрессорный эффект с кратковременным реологическим усилением, снизить концентрацию присадки на 20–30 % без потери низкотемпературного эффекта и повысить устойчивость модифицированного топлива при длительном холодном хранении. Плотность и кинематическая вязкость изменяются незначительно.

Таким образом, комбинированное применение ДДП ЛПО-35/ПО30 и ультразвуковой обработки является перспективным направлением физико-

химической интенсификации процессов модификации ДТ, обеспечивая их эксплуатационную надёжность в условиях низких температур.

Список литературы

1. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З. Научно-практические аспекты создания ультратонких дисперсий модифицированных нефтяных топлив // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 6. С. 34–38.
2. Исламутдинова А.А., Асфандиярова Л.Р., Аминова Э.К. Современные присадки к дизельным топливам : монография. Уфа : Изд-во УГНТУ, 2022. 180 с.
3. Гоненко Н.П., Раскулова Т.В., Каницкая Л.В., Кузора И.Е., Коновалов Н.П. Синтез и исследование свойств новых депрессорных присадок к дизельным топливам на основе сополимеров этилена и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2025. – Т. 15, № 3. – С. 412–422.
4. Kemalov A.F., Valiev D.Z., Kemalov R.A. Polymer additives influence on low-temperature properties of petroleum fuels // Astra Salvensis. 2017. С. 191–201.
5. Ja'fari M., Ebrahimi S., Khosravi-Nikou M.R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: a critical review // Ultrasonics Sonochemistry. 2018. Vol. 40. P. 955–968.

ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ: ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

**А.Р. Габдраупов¹, А.Р. Давлетшин¹, А.Т. Гильмутдинов¹,
Н.А. Терентьева², Г.М. Сидоров¹**

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа¹

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань²

Нефтеперерабатывающая промышленность функционирует в условиях двойного давления: доля тяжёлых нефтей в мировой добыче составляет около 12,3% (1, с. 2), а требования ИМО-2020 ограничили содержание серы в судовом топливе до 0,5 мас.%, усиливая экономические стимулы к глубокой переработке (2, с. 7). При первичной переработке нефти вакуумный остаток (ВО) составляет в среднем около 60 мас.% от сырья; перевод этого потока в ценные дистилляты посредством гидрокаталитических процессов является ключевым направлением повышения рентабельности завода (3, с. 4). Суммарный мировой объём переработки нефтяных остатков превышал 617 млн т в год в начале 2000-х гг., при этом лишь около 15% перерабатывалось гидрохимическими методами — с тех пор доля гидропроцессов неуклонно растёт (3, с. 3).

Технологии классифицированы по типу реакторной схемы, допустимым параметрам сырья (содержание Ni+V, коксуемость по Конрадсону, плотность по API) и достижимой глубине конверсии вакуумного остатка. Объект исследования — промышленно реализованные установки: H-Oil, LC-Fining, T-Star (кипящий слой); EST, VCC (суспензионные схемы); а также широкий класс установок со стационарным слоем катализатора (HYVANH, RDS/VRDS). Состав и свойства исходного сырья (тяжёлые нефти, вакуумные и атмосферные остатки) охарактеризованы с применением SARA-фракционирования и данных о содержании металлов. Показатели катализаторных систем — CoMo/NiMo-сульфидных, цеолитных и дисперсных — обобщены по механизмам активности и дезактивации (1, с. 48; 2, с. 20; 4, с. 2; 5, с. 327).

Анализ позволил выстроить технологическую иерархию трёх реакторных платформ, различающихся по области применимости (таблица 1).

Сравнение реакторных платформ гидрокаталитической переработки тяжёлых нефтяных остатков (составлено по данным (2, с. 4–7; 3, с. 5; 6, с. 6–7))

Реакторная платформа	Ni+V, мг/кг	Коксуемость, мас.%	Конверсия ВО, мас.%	Примеры процессов
Стационарный слой	до 150	до 15	40–70	HYVAHL, RDS/VRDS
Кипящий слой	до 500	до 25	50–75	H-Oil, LC-Fining, T-Star
Суспензионный	> 600	> 25	> 90	EST, VCC

Реакторы со стационарным слоем катализатора применяются при Ni+V в сырье до 100–150 мг/кг и коксуемости до 15 мас.%, обеспечивая конверсию ВО 40–70 мас.%. Данная платформа рациональна для снижения содержания серы и частичного удаления металлов; её принципиальное ограничение — невозможность замены катализатора без остановки установки и нарастание перепада давления по мере дезактивации (2, с. 21; 3, с. 5).

Реакторы с кипящим слоем катализатора (H-Oil, LC-Fining, T-Star) обеспечивают непрерывный вывод и добавку свежего катализатора, расширяя допустимое содержание Ni+V до 300–500 мг/кг и коксуемость до 22–25 мас.% (3, с. 5). Достижимая конверсия ВО составляет 50–75 мас.%; промышленный опыт показывает степень гидрообессеривания выше 93% при переработке вакуумных остатков из нефтей с содержанием серы до 0,9 мас.% (7, с. 1). Эта платформа суммарно перерабатывает миллионы тонн остатков в год на заводах Канады, Кореи, Китая и России.

Суспензионные схемы (EST, VCC) применяются для предельно тяжёлого загрязнённого сырья с Ni+V более 600 мг/кг при целевой конверсии выше 90 мас.%. Катализатор вводится в виде дисперсных наночастиц MoS₂ со средним размером 5–20 нм, что исключает проблему дезактивации, характерную для стационарных схем. В России данное направление развивается в ИНХС РАН (4, с. 1; 8, с. 22).

Катализаторные системы эволюционируют от традиционных CoMo/NiMo-сульфидных на Al₂O₃-носителях к цеолитным системам с иерархической пористостью и дисперсным наноразмерным формам (1, с. 48; 4, с. 2; 9, с. 67). Основные механизмы дезактивации — отложение кокса и металлов, блокирующих доступ к активным центрам. Инновационным направлением является предварительная подготовка сырья: деасфальтизация растворителями и адсорбционно-контактная очистка расширяют «окно применимости» более простых и дешёвых реакторных схем (10, с. 8).

Актуальные тенденции 2024–2026 гг.: а) рост значения предварительной подготовки тяжёлого сырья; б) интерес к комбинированным схемам «деасфальтизация + гидрокрекинг»; в) переход к молекулярному управлению составом сырья на основе SARA-фракционирования и масс-спектрометрии высокого разрешения; г) развитие каталитических систем с нанокристаллической структурой (1, с. 42; 6, с. 6; 10, с. 1; 11, с. 3).

Геополитическая нестабильность и ценовые шоки нефтяного рынка 2026 г. усиливают экономические стимулы к максимизации выхода светлых дистиллятов из тяжёлых остатков, что дополнительно поддерживает востребованность гидрокаталитических технологий (12).

Таким образом, гидрокаталитическая переработка тяжёлых нефтяных остатков представляет собой технологическую иерархию трёх реакторных платформ. Стационарный слой рационален при умеренном загрязнении сырья; кипящий слой занимает нишу глубокой переработки вакуумных остатков с повышенным содержанием металлов; суспензионные схемы перспективны для предельно тяжёлого и загрязнённого сырья при конверсии более 90 мас.%. Промышленный выбор технологии определяется тяжестью сырья, целевой конверсией, инвестиционным горизонтом и допустимой сложностью водородного хозяйства. Гидрокаталитический маршрут остаётся безальтернативным инструментом максимизации выхода лёгких дистиллятов при одновременном удалении серы, металлов и азота — и его значимость в условиях ужесточения экологических требований только возрастает.

Список литературы

1. Wei L., Wang H., Dong Q., Li Y., Xiang H. A Review on the Research Progress of Zeolite Catalysts for Heavy Oil Cracking // *Catalysts*. 2025. Vol. 15. Art. 401. DOI: 10.3390/catal15040401.
2. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of Heavy Residual Oil: Opportunities and Challenges // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 329. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.067.
3. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.-P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 27. P. 12–24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Ямпольская Г.П., Кадиева М.Х. Синтез наночастиц оксидов металлов методом обратных микроэмульсий // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 197–198. P. 132–145. DOI: 10.1016/j.cis.2013.04.003.
5. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем как эффективных катализаторов гидроконверсии тяжёлого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. DOI: 10.1134/S0965544114050065.
6. Ancheyta J. Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils by Catalytic Hydrotreating. Boca Raton: CRC Press, 2024. DOI: 10.1201/9781003187134.
7. Sotirov S., Sotirova E., Dinkov R. et al. Heavy Fuel Oil Quality Dependence on Blend Composition, Hydrocracker Conversion, and Petroleum Basket // *Fuels*. 2025. Vol. 6. Art. 43. DOI: 10.3390/fuels6020043.
8. Мустафин И.А., Сидоров Г.М., Станкевич К.Е., Байрам-Али Т.М., Салишев А.И., Муртазин Е.В., Ганцев А.В. Гидрокаталитические процессы переработки тяжёлых нефтяных фракций с использованием перспективных наноразмерных катализаторов // *Фундаментальные исследования*. 2018. № 7. С. 22–28.
9. Антонова М.Ю., Зайцева Е.Г., Усманова Ю.Х., Давлетшин А.Р., Лыжина Н.В., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Анализ эффективности процесса гидрокрекинга тяжёлого нефтяного остатка при модификации угольных добавок оксидами металлов // *Вестник технологического университета*. 2025. Т. 28. № 9. С. 67–72. DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_9_67.

10. Юзмухаметова Р.Ф., Болдушевский Р.Э., Никульшин П.А. Процессы переработки нефтяных остатков: задачи подготовки тяжёлого сырья и возможности адсорбционно-контактной очистки // Нефтепереработка и нефтехимия. 2025. № 6. С. 12–27. DOI: 10.24412/0233-5727-2025-6-12-27.
11. Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C. Development of heavy oil upgrading technologies in China // Reviews in Chemical Engineering. 2020. Vol. 36. No. 5. P. 597–636. DOI: 10.1515/revce-2017-0077.
12. Energy Institute. Statistical Review of World Energy 2025. URL: <https://www.energyinst.org/statistical-review> (дата обращения: 30.03.2026).

**ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ
ВОДОРОДНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ
ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЁЛЫХ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ: КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ, СРОК
ОКУПАЕМОСТИ И АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

**А.Р. Габдраупов¹, А.Р. Давлетшин¹, Н.Ю. Башкирцева², Н.А. Руднев¹,
А.Р. Набиева¹, И.Г. Ибрагимов¹**

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа¹

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань²

Малотоннажные установки гидрокаталитической переработки (ГКП) тяжёлых нефтяных остатков производительностью 5–50 т/сут вынуждены создавать автономный водородный контур — в отличие от крупных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) с централизованной водородной инфраструктурой (1; 2, с. 1; 3, с. 5; 4, с. 4). По данным Росстата и ЦДУ ТЭК, глубина переработки нефти в Российской Федерации по итогам 2023 г. составила около 84–85%, что уступает уровню ведущих европейских НПЗ (90–95%); ряд малых и средних заводов не располагает установками глубокой конверсии остатка (5, с. 1). Именно эти предприятия являются потенциальными заказчиками малотоннажных гидрокаталитических модулей. Вопрос в том, при каком масштабе суммарные капитальные и операционные затраты обеспечивают приемлемый срок окупаемости, остаётся в литературе недостаточно изученным для малых производительностей (2, с. 1; 6, с. 1).

Рассматривались четыре технологических сценария: ПЭМ-электролиз с китайским оборудованием (ПЭМ КНР, 776 долл./кВт); ПЭМ-электролиз с российским оборудованием (ПЭМ РФ, 2 711 долл./кВт); паровой риформинг метана с китайским оборудованием (ПРМ КНР, референс: 8,005 млн долл. при 2 650 нм³/ч); паровой риформинг метана с российским оборудованием (ПРМ РФ, референс: 11,11 млн долл. при 1 000 нм³/ч). Референсные цены соответствуют данным мониторинга рынка 2026 г. Для оценки капитальных затрат (CAPEX) применялся степенной закон масштабирования (закон Уильямса) с показателем степени $n = 0,65$, соответствующим химическому технологическому оборудованию (6, с. 3; 7, с. 3): $CAPEX_2 = CAPEX_1 \times (Q_2/Q_1)^n$. CAPEX установки ГКП с неподвижным слоем катализатора рассчитан аналогичным масштабированием от промышленных референсов. Упрощённый срок окупаемости РВР рассчитывался как отношение суммарного CAPEX к разности годового дохода и операционных затрат OPEX (8, с. 4). Базовые ценовые допущения: цена дистиллятного продукта — 400 долл./т, цена тяжёлого остатка — 35 долл./т, выход жидкого продукта — 80 мас.%, длительность кампании — 330 сут/год. Анализ

чувствительности выполнен вариацией $\pm 30\%$ ключевых параметров при фиксации остальных.

Потребность в водороде при удельном расходе 1,0 мас.% на сырьё для диапазона производительностей 5–50 т/сут составляет 23–230 нм³/ч (16,7–166,7 т Н₂/год). CAPEX водородного блока по четырём сценариям приведён в таблице 1.

Таблица 1

CAPEX блока производства Н₂ по сценариям поставки оборудования (2026 г., млн долл. США)

Производительность, т/сут	Н ₂ , нм ³ /ч	CAPEX Н ₂ ПЭМ КНР, млн долл.	CAPEX Н ₂ ПЭМ РФ, млн долл.	CAPEX Н ₂ ПРМ КНР, млн долл.	CAPEX Н ₂ ПРМ РФ, млн долл.
5	23	0,09	0,31	0,37	0,96
10	46	0,18	0,61	0,57	1,50
20	92	0,35	1,22	0,90	2,36
35	161	0,61	2,14	1,29	3,38
50	230	0,88	3,07	1,63	4,28

Суммарный CAPEX проекта (установка ГКП + Н₂-блок) в диапазоне 5–50 т/сут составляет 3,57–24,92 млн долл. Удельный CAPEX снижается с 1 907 до 1 131 долл./(т·год), что отражает действие законов масштаба. Доля Н₂-блока в суммарном CAPEX не превышает 13–15% для ПРМ и 3–6% для ПЭМ, подтверждая вторичность водородной статьи в инвестиционной структуре.

Расчёт RBP при базовых ценовых допущениях приведён в таблице 2.

Таблица 2

Простой срок окупаемости по четырём сценариям при базовых ценовых допущениях

Производительность, т/сут	RBP ПЭМ КНР, лет	RBP ПЭМ РФ, лет	RBP ПРМ КНР, лет	RBP ПРМ РФ, лет
5–20	> 15	> 15	> 15	> 15
35	9,9	11,2	9,9	11,6
50	8,9	10,1	8,8	10,2

Ни один из рассмотренных сценариев в диапазоне 5–50 т/сут не обеспечивает RBP ≤ 7 лет при базовых ценовых условиях. Наименьшие значения RBP достигаются при производительности 50 т/сут: ПЭМ КНР — 8,9 лет, ПРМ КНР — 8,8 лет, ПЭМ РФ — 10,1 лет, ПРМ РФ — 10,2 лет. Сценарии с российским оборудованием дают RBP на 1,3–1,4 года выше соответствующих китайских аналогов; разница CAPEX Н₂-блока — 2–3 млн долл. при производительности 30–35 т/сут.

Анализ чувствительности (таблица 3) выполнен для установки 35 т/сут по ПРМ-маршруту (базовый РВР = 9,9 лет).

Таблица 3

**Результаты анализа чувствительности РВР к ключевым параметрам
(производительность 35 т/сут, ПРМ КНР, базовый РВР = 9,9 лет)**

Параметр	Базовое значение	Диапазон вариации	РВР min, лет	РВР max, лет	Вклад, %
Цена продукта, долл./т	400	280–520	6,2	24,3	81
Выход жидкого продукта, %	80	65–90	7,9	15,7	15
Суммарный CAPEX, $\pm 20\%$	—	$\pm 20\%$	7,9	11,9	4
Цена сырья, долл./т	35	25–46	9,3	10,6	< 1
Цена газа, долл./ГДж	2,2	1,5–3,0	9,5	10,4	< 1

Доминирующим фактором РВР является цена реализации дистиллятного продукта: её вклад в дисперсию РВР превышает 63%. Выход жидкого продукта вносит 15%, совокупный CAPEX — 4%. Стоимость производства водорода (цена газа или электроэнергии) вносит менее 1%, что кардинально переформулирует практическую задачу проектировщика: ключевым параметром является не оптимизация водородного маршрута, а обеспечение достаточного спреда «продукт–сырьё» и минимизация удельного CAPEX через стандартизацию и кооперацию.

В российских условиях ПРМ-маршрут предпочтителен при доступном природном газе (1,5–2,5 долл./ГДж для промышленных потребителей), обеспечивая приведённую стоимость производства водорода (LCOH) 1,2–1,8 долл./кг H_2 . ПЭМ-электролиз конкурентоспособен при наличии дешёвой собственной электроэнергии; при тарифе 4–8 руб./кВт·ч LCOH составляет 2,4–4,8 долл./кг H_2 , что существенно выше ПРМ (8, с. 5; 9; 10, с. 1; 11, с. 15). Кооперативная схема — совместный блок ПРМ мощностью 500–1 000 $nm^3/ч$, обслуживающий несколько установок суммарной производительностью 30–60 т/сут, — позволяет перейти в зону РВР 6–8 лет.

Таким образом, выполненная технико-экономическая оценка позволяет сформулировать следующие выводы:

- Доля H_2 -блока в суммарном CAPEX проекта составляет 3–15%, что подтверждает вторичность водородной статьи в инвестиционной структуре малотоннажных установок ГКП.

- При базовых ценовых условиях РВР ≤ 7 лет в диапазоне 5–50 т/сут не достигается ни в одном из четырёх сценариев; условием его достижения является производительность свыше 35 т/сут в сочетании со спредом «продукт–сырьё» не менее 350–400 долл./т или применением кооперативных схем.

- Доминирующий фактор экономики — цена реализации продукта (вклад > 63%); оптимизация водородного маршрута играет второстепенную роль.

- В РФ ПРМ остаётся экономически предпочтительным при доступном газе; ПЭМ-электролиз целесообразен при наличии дешёвой собственной электроэнергии и отсутствии газовой инфраструктуры.

Список литературы

1. Energy Institute. Statistical Review of World Energy 2025. URL: <https://www.energyinst.org/statistical-review> (дата обращения: 25.03.2026).
2. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.-P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 27. P. 12–24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
3. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of Heavy Residual Oil: Opportunities and Challenges // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 329. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.067.
4. Ancheyta J. Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils by Catalytic Hydrotreating. Boca Raton: CRC Press, 2024. DOI: 10.1201/9781003187134.
5. Пивоварова Н.А. Основные тенденции развития технологий переработки углеводородного сырья в Российской Федерации // *Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность*. 2025. № 3. С. 19–26. DOI: 10.24143/1812-9498-2025-3-19-26.
6. Sweeney D.M., Alves V., Sakhal S., Dinh S., Lima F.V. Techno-economic Analysis and Optimization of Intensified, Large-Scale Hydrogen Production with Membrane Reactors // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. Vol. 62. P. 19740–19751. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02045.
7. Межаал Н.А., Калютик А.А., Салман А.С., Абдали Л.М. Сравнение различных технологий производства водорода из природного газа // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2023. Т. 21. № 4. С. 101–108. DOI: 10.22213/2410-9304-2023-4-101-108.
8. Веселов Ф.В., Соляник А.И. Экономика производства водорода с учётом экспорта и российского рынка // *Энергетическая политика*. 2022. № 4 (170). С. 58–71. DOI: 10.46920/2409-5516_2022_4170_58.
9. International Energy Agency. Global Hydrogen Review 2024. URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024> (дата обращения: 15.03.2026).
10. Terlouw T., Bauer C., McKenna R., Mazzotti M. Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment // *Energy & Environmental Science*. 2022. Vol. 15. P. 3583–3602. DOI: 10.1039/d2ee01023b.
11. Tam A.P., Myers M., Smith K., Regenauer-Lieb K., Phan C., Arami-Niya A. Techno-Economic Assessment of Green Hydrogen Production Using Supercritical Geothermal Energy and Solid Oxide Electrolysis // *International Journal of Energy Research*. 2026. Article 4942636. DOI: 10.1155/er/4942636.

СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНИЕВОГО КАТИОНА

Е.М. Горбатов, Ю.М. Оразымбетова, О.А. Стоколос
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Одной из актуальных задач современной нефтепереработки является снижение содержания гетероатомных соединений в нефтяных фракциях. Серо-, азот- и кислородсодержащие органические соединения ухудшают эксплуатационные и экологические характеристики топлив, а также могут оказывать отрицательное влияние на каталитические процессы переработки нефтяного сырья. Традиционные методы очистки, включая гидроочистку, обладают высокой промышленной значимостью, однако требуют жёстких условий проведения процесса и не всегда обеспечивают эффективное удаление устойчивых ароматических гетероциклических соединений.

Перспективным направлением является применение ионных жидкостей (ИЖ) в качестве селективных экстрагентов. Возможность использования ИЖ в процессах разделения и экстракции связана с их низкой летучестью, высокой термической устойчивостью и возможностью направленного изменения свойств за счёт выбора катионно-анионной пары (1, с. 27-44). Особый интерес представляют ионные жидкости на основе пиридиниевого катиона, поскольку наличие ароматического азотсодержащего фрагмента создаёт предпосылки для взаимодействия с гетероатомными ароматическими соединениями. Кроме того, изменение длины алкильного заместителя позволяет регулировать гидрофобность, фазовое поведение и потенциальную экстракционную способность ИЖ.

Литературные данные показывают, что пиридиниевые и метилпиридиниевые ионные жидкости способны эффективно извлекать ароматические серосодержащие соединения из модельных топливных систем, причём экстракционные свойства зависят от строения катиона и природы аниона (2, с. 2690-2694). Поэтому синтез ряда пиридиниевых ИЖ с различной длиной алкильного заместителя и последующая замена бромид-аниона на другие анионы являются важным этапом при создании новых экстрагентов для очистки нефтяных систем.

Цель настоящей работы – синтез ряда ионных жидкостей на основе пиридина, отличающихся длиной алкильного заместителя и природой аниона, а также их первичная характеристика для последующего применения в экстракции гетероатомных соединений из модельных нефтяных систем.

Задачи исследования:

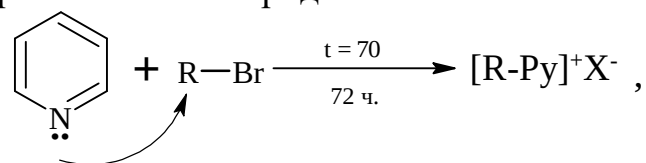
1. Получить бромидные соли N-алкилпиридиния: C_4H_9PyBr , $C_8H_{17}PyBr$
2. Провести реакцию метатезиса бромидных солей с получением пиридиниевых ионных жидкостей, содержащих SCN^- - и BF_4^- -анионы.

3. Оценить влияние условий синтеза на внешний вид и качество получаемых продуктов.

4. Провести первичную характеристику C_4H_9PyBr и $C_8H_{17}PyBr$ методом ИК-спектроскопии.

5. Сформировать набор ионных жидкостей для дальнейших экстракционных испытаний на модельных смесях.

Методы: Объектами исследования являлись ионные жидкости на основе пиридиниевого катиона. На первом этапе проводили синтез бромидных солей N-алкилпиридиния по реакции кватернизации пиридина соответствующими алкилбромидами. Реакция протекает за счёт нуклеофильной атаки атома азота пиридина по атому углерода алкилбромида с образованием четвертичной соли пиридиния:



где R: C_4H_9 ; C_8H_{17}

Рисунок 1. Схема протекания реакции кватернизации

Синтез проводили в круглодонной колбе, снабжённой магнитной мешалкой и обратным холодильником. Пиридин и соответствующий алкилбромид брали в эквимольном соотношении. Реакционную смесь нагревали при 70 °С в течение 72 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, а непрореагировавшие исходные вещества удаляли промывкой этилацетатом. Остатки растворителя удаляли на ротационном вакуумном испарителе.

На втором этапе часть полученных бромидных солей использовали как прекурсоры для реакции метатезиса. Для получения тиоцианатных ИЖ применяли роданид калия, а для получения тетрафторборатных ИЖ – тетрафторборат натрия. Общие схемы реакций имеют следующий вид:

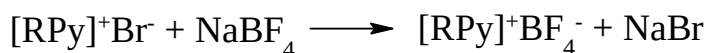
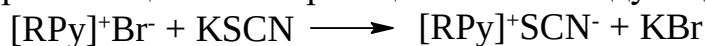


Рисунок 2. Схема протекания реакции метатезиса

Метатезис с образованием тиоцианатных солей проводили при перемешивании реакционной массы в течение 5 ч при 40 °С. После завершения реакции отделяли водную фазу и неорганический осадок, затем продукт промывали и высушивали. Образование осадка в ходе реакции связано с выделением неорганических солей, прежде всего KBr. Для подтверждения неорганической природы осадка была определена температура плавления: при

нагревании выше 300 °С плавления не наблюдалось, что указывает на его неорганический характер.

Для получения тетрафторборатных производных соответствующие бромидные соли обрабатывали NaBF_4 . Образующийся NaBr удаляли промывкой водной фазой. Полученные продукты высушивали до удаления следов воды и растворителя. Такой подход позволяет изменять природу аниона без изменения структуры пиридиниевого катиона, что важно для дальнейшего сравнения свойств соединений.

Результаты: В ходе работы были синтезированы три бромидные соли N-алкилпиридиния и четыре продукта метатезиса. Сводные данные по полученным соединениям представлены в таблице 1.

Таблица 1

Синтезированные ионные жидкости на основе пиридина

Соединение	Внешний вид	Выход, %
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PyBr}$	Светло-коричневая вязкая жидкость	83
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PyBr}$	Коричневая вязкая жидкость	80
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PySCN}$	Ярко красная вязкая жидкость	44
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PyBF}_4$	Светло-коричневая вязкая жидкость	82
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PySCN}$	Ярко красная вязкая жидкость	45
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PyBF}_4$	Коричневая вязкая жидкость	81

При синтезе $\text{C}_4\text{H}_9\text{PyBr}$ было установлено, что температурный режим оказывает заметное влияние на внешний вид продукта. При первой попытке был допущен перегрев реакционной смеси, в результате чего продукт имел тёмную окраску, близкую к чёрной. Это может быть связано с образованием окрашенных побочных продуктов вследствие локального перегрева, частичной термической деструкции органических компонентов или окислительных процессов. При повторном проведении синтеза с исключением перегрева был получен продукт светло-коричневого цвета, что указывает на снижение количества окрашенных примесей и подтверждает необходимость строгого контроля температуры.

Для первичной характеристики бромидных солей $\text{C}_4\text{H}_9\text{PyBr}$ и $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PyBr}$ были получены ИК-спектры. В спектрах наблюдаются полосы, соответствующие фрагментам пиридиниевого катиона и алкильной цепи. Область $2950\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями C-H в алкильных группах, а полосы в области $1600\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям пиридиниевого кольца. Для $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PyBr}$ по сравнению с $\text{C}_4\text{H}_9\text{PyBr}$ ожидаемо более выражен вклад колебаний алкильной цепи, что связано с увеличением числа метиленовых групп в структуре катиона.

Получение соединений с SCN^- - и BF_4^- -анионами является важным этапом, поскольку природа аниона существенно влияет на свойства ионных жидкостей. Тиоцианат-анион представляет интерес как функциональный

анион, содержащий атомы серы и азота, а тетрафторборат-анион часто используется при получении ионных жидкостей, применяемых в экстракционных процессах. Для тиоцианатных производных диагностически значимой при дальнейшем ИК-анализе является полоса в области около 2000–2100 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям SCN-группы (3, с. 040013-3).

Полученный ряд соединений позволяет в дальнейшем оценить влияние двух структурных факторов: длины алкильного заместителя в пиридиниевом катионе и природы аниона. Бромидные соли могут рассматриваться как самостоятельные экстрагенты и как промежуточные соединения для получения модифицированных ИЖ. Соединения с BF₄⁻ и SCN⁻-анионами представляют интерес для последующих испытаний на модельных смесях, содержащих гетероатомные соединения.

Заключение: В результате работы синтезирован ряд ионных жидкостей на основе пиридина: C₄H₉PyBr, C₈H₁₇PyBr, C₄H₉PySCN, C₄H₉PyBF₄, C₈H₁₇PySCN и C₈H₁₇PyBF₄. Показано, что контроль температурного режима при кватернизации пиридина имеет существенное значение для качества продукта, поскольку перегрев приводит к образованию окрашенных побочных примесей. Проведена первичная характеристика C₄H₉PyBr и C₈H₁₇PyBr методом ИК-спектроскопии, подтверждающая наличие характерных структурных фрагментов пиридиниевых солей. Полученные соединения образуют набор ионных жидкостей, различающихся длиной алкильного заместителя и природой аниона, что создаёт основу для дальнейшего изучения их экстракционной способности по отношению к гетероатомным соединениям модельных нефтяных систем.

Список литературы:

1. Решетов С.А., Фролкова А.К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4, № 3. С. 27-44.
2. Gao H., Li Y., Wu Y., Luo M., Li Q., Xing J., Liu H. Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 2690-2694. DOI 10.1021/ef900009g.
3. Abdul Rahman N.A.A., Leveque J.M., Abdul Mutalib M.I., Abdul Ghani N., Thangarajoo N., Mazlan F.A., Farooq A., Irfan N., Duclaux L., Reinert L., Ondarts M. Adsorption of Indoor Toxic Gas by Ionic Liquid Impregnated Activated Carbons // AIP Conference Proceedings. 2016. V. 1787. P. 040013-1-040013-6. DOI 10.1063/1.4968092.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Т.Р. Тангатаров¹, М.Н. Рахимов¹, А.Р. Галиакбиров²

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа¹

ПАО «Газпром нефть»²

Введение: В современной конкурентной среде нефтепереработки процессы термоллиза ТНО (тяжелых нефтяных остатков) остаются наиболее экономически эффективными, их работу непрерывно оптимизируют чтобы при условии максимального выхода ценных газовых и жидких продуктов повысить гибкость переработки имеющихся на НПЗ (нефтеперерабатывающем заводе) ТНО (1).

Целью работы является разработка современных методов расчета установок термоллиза ТНО, применимых в операционной деятельности предприятия и оценка оптимальных путей переработки нефтяных остатков на НПЗ.

Для реализации поставленной задачи были решены следующие задачи:

- систематизированы текущие подходы по расчету и моделированию установок термоллиза тяжелых нефтяных остатков
- исследованы зависимости при термическом разложении прямогонных и вторичных утяжеленных фракций на пилотной установке
- разработаны инженерные модели УЗК (установок замедленного коксования) и висбрекинга и исследована их применимость в операционной деятельности предприятия
- проведена оценка совместной работы установок переработки ТНО с учетом специфики товарной корзины НПЗ

Методы: В процессе исследования использованы два основных источника данных: производственные и лабораторные.

Производственные данные включают в себя материальные балансы, показатели качества продуктов и технологический режим работы одного из НПЗ РФ (Российской Федерации).

При анализе производственных данных использованы:

- современная среда инженерного моделирования Petro-SIM (в составе программного обеспечения (ПО) реализована возможность характеристики нефтяного сырья и нефтепродуктов через гипоккомпоненты, расчет свойств, состава и характеристик потока, а также в качестве утилит представлены подмодели установок термоллиза нефтяного сырья)
- регрессионный анализ и модели линейной регрессии (эмпирическая модель зависимости свойств сырья и его состава и материального баланса установок замедленного коксования)

-модель оптимизационного планирования производства методом линейного программирования (группу таблиц - данных, на основе которых формулируется и решается модель линейного программирования, описывающая завод через подмодели, при этом учитывается множество входных параметров: стоимость сырья, утилит, продукции, логистические и технологические ограничения).

Лабораторные данные получены с использованием пилотной установки периодического действия с разовой загрузкой сырья ~ 1,3 кг (рисунок 1). Технологический режим коксования обеспечивал сопоставимость материального баланса и качества получаемых продуктов с промышленными установками, эксплуатируемыми при давлении ~ 0,2 Мпа (2, с. 192-193).

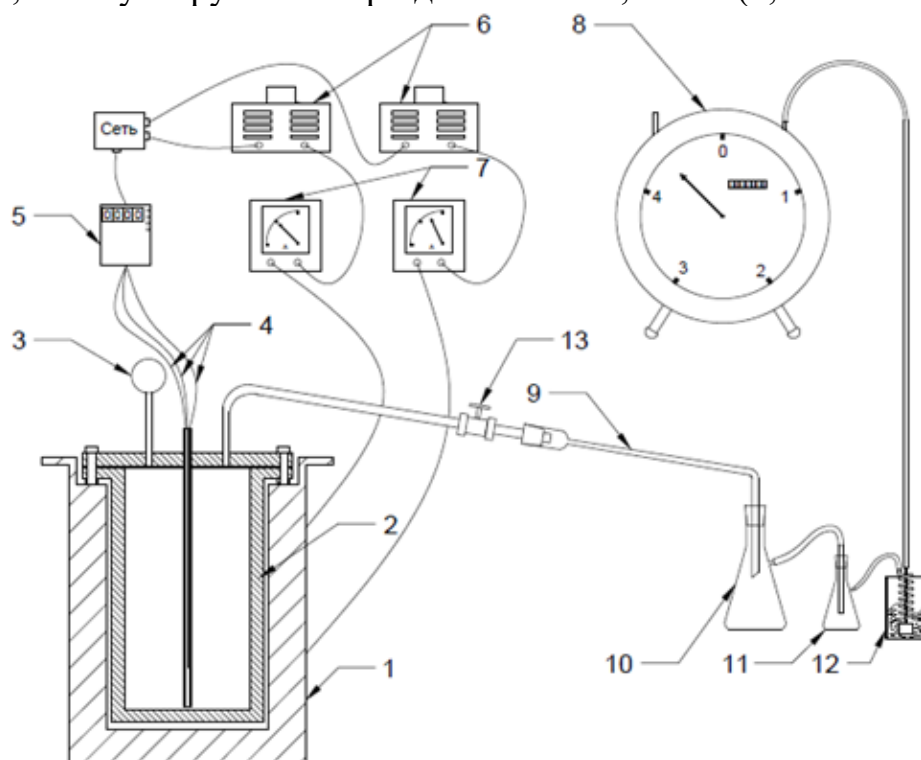


Рисунок 1. Схема лабораторной установки

1- Электрическая печь, 2 – Емкость для сырья, 3 – Манометр, 4 – Термопары, 5 – Регистратор температуры, 6 – Лабораторный автотрансформатор регулируемый, 7 – Амперметр, 8 – Газовый счетчик, 9 – Холодильник, 10 – Приемная колба, 11 – Промежуточная колба, 12 – Улавливатель жидкости, 13 – Кран

Результаты: Для лабораторного анализа основных физико-химических показателей потенциального сырья установки замедленного коксования отобраны следующие нефтяные остатки: прямогонный гудрон, ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга), остатки висбрекинга. Все исследуемые образцы проанализированы и подвергнуты коксованию на лабораторной установке. С получением материальных балансов и кривых газовыделения.

По результатам испытаний с использованием регрессионного анализа результатов лабораторного испытания получены уравнения множественной

регрессии, связывающие выхода продуктов коксования с коксуемостью и массовой долей конкретного сырьевого компонента (таблица 1).

Таблица 1

**Регрессионные уравнения для расчета выхода продуктов
кокования**

Продукты коксования	Уравнения для расчета выхода продуктов	Материальный баланс	
		Данные эксперимента, %масс.	Расчетные данные, %масс.
Газ	$Y=0,004826 \cdot S_1 \cdot X_1 + 0,004302 \cdot S_2 \cdot X_2 + 0,004819 \cdot S_3 \cdot X_3$	10,5	10,6
Бензин	$Y=0,003887 \cdot S_1 \cdot X_1 + 0,003568 \cdot S_2 \cdot X_2 + 0,003158 \cdot S_3 \cdot X_3$	9,5	9,6
Легкий газойль	$Y=0,017349 \cdot S_1 \cdot X_1 + 0,010397 \cdot S_2 \cdot X_2 + 0,013513 \cdot S_3 \cdot X_3$	31,3	31,4
Тяжелый газойль	$Y=0,010525 \cdot S_1 \cdot X_1 + 0,005637 \cdot S_2 \cdot X_2 + 0,00781 \cdot S_3 \cdot X_3$	17,6	17,2
Кокс	$Y=0,015819 \cdot S_1 \cdot X_1 + 0,014466 \cdot S_2 \cdot X_2 + 0,14122 \cdot S_3 \cdot X_3$	31,2	31,4
S ₁ – коксуемость гудрона; X ₁ – доля гудрона в сырьевой смеси; S ₂ – коксуемость асфальта; X ₂ – доля асфальта в сырьевой смеси; S ₃ – коксуемость остатка висбрекинга; X ₃ – доля остатка висбрекинга в сырьевой смеси.			

Помимо лабораторных испытаний, на основании проведенных опытных пробегов, разработаны инженерные модели установок замедленного коксования и висбрекинга в среде моделирования Petro-SIM (3). Схема модели УЗК представлена на рисунке 2.

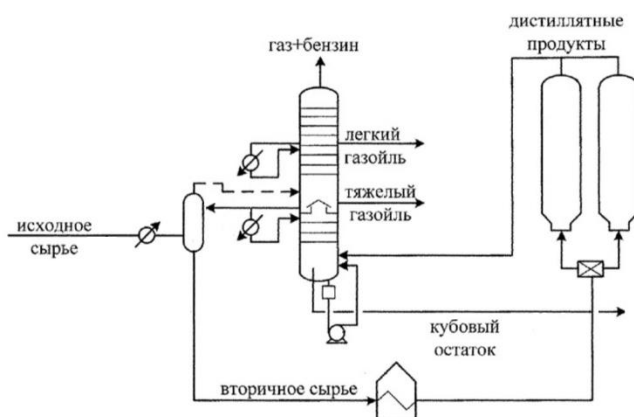


Рисунок 2. Схема Petro-SIM модели УЗК

С использованием разработанных инженерных моделей сформированы ИД (исходных данные) для модели оптимизационного планирования производства. Методика формирования исходных данных модели линейного программирования заключается в последовательном расчёте Petro-SIM модели на разные входные параметры качества сырья.

Благодаря сформированным ИД открылась возможность для расчета эффективности работы установок термолитза ТНО на различных схемах «мазутной» и «безмазутной». Оценка эффективности состояла из следующих этапов:

-расчет останова установок термолиза ТНО, позволяющий определить экономический эффект после оптимального перераспределения ТНО в период простоя установки

-анализ изменения распределения ТНО при останове основных установок термолиза ТНО

-выбор оптимальной конфигурации НПЗ (4, с. 162-163).

Результаты расчета экономического эффекта от простоя установок ВБ (висбрекинга) и ДА (деасфальтизации) приведены на таблице 2.

Таблица 2

Расчёт простоя установок висбрекинга и деасфальтизации

Показатель	«мазутная схема»			«безмазутная» схема		
	Обычная схема	Останов ВБ	Останов ДА	Обычная схема	Останов ВБ	Останов ДА
Объём переработки на НПЗ нефти, тыс. т/год	8991,60	5224,30	5469,60	7333,90	6841,50	7481,80
Экономический эффект от простоя, тыс. руб./сут.	-	≈ -3000	≈-2900	-	≈+160	≈-3400

Закключение: В рамках работы проведены лабораторные испытания на пилотной установке замедленного коксования и моделирование установок замедленного коксования и висбрекинга в среде моделирования Petro-SIM. С использованием регрессионного анализа разработаны подходы по прогнозированию материального баланса установки УЗК при работе на различных видах сырья. С использованием разработанных моделей установок термолиза ТНО определены оптимальные конфигурации НПЗ при работе на «мазутной» и «безмазутной» схемах.

Список литературы

1. Российская Федерация. Министерство природных ресурсов и экологии. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (ИТС НДТ) 30-2021 "Переработка нефти" // Официальный сайт Бюро НДТ. - URL: <https://www.burondt.ru/NDT/NDTList/Details/30-2021>.

2. Азнабаев Р. Р., Тангатаров Т. Р., Минахметов В. И., Рахимов М. Н., Запорин В. П., Галиакбиров А. Р., Калимуллин Т. И. Качественная оценка тяжелых нефтяных остатков как потенциального сырья установок замедленного коксования // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2023. № 2. С. 185–203. <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2023-2-185-203>.

3. Petro-SIM Simulation Software. — Текст : электронный // КБС : [сайт]. — URL: <https://www.kbc.global/process-optimization/technology/simulation-software/petro-sim-simulation-software>

4. Султанов Ф. М., Рахимов М. Н., Галиакбиров А. Р., Ямалов А. И., Вахитова Р. Т., Тангатаров Т. Р. Исследование эффективности работы установок висбрекинга и деасфальтизации в условиях работы завода по «мазутной» и «безмазутной» схемам // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2023. № 1. С. 159–177. <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2023-1-159-177>.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ
БАЗОВЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТОЛИЛТРИАЗОЛА.****З.Д. Худойбердыева, О.А. Стоколос**

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Современные синтетические смазочные масла требуют введения в их состав многофункциональных присадок, обеспечивающих одновременно антиокислительную, антикоррозионную и противоизносную защиту (1, с. 60-66). Производные бензотриазола уже хорошо зарекомендовали себя как ингибиторы коррозии цветных металлов и как антиоксиданты. Введение аминометильного фрагмента посредством реакции Манниха открывает путь к получению соединений, содержащих в молекуле одновременно триазольный цикл и вторичную ароматическую аминогруппу, что может привести к синергизму защитных свойств. В работе Гадирова А.А. и соавт. (2, с. 12-16) впервые показано, что N-(фениламинометил)-бензотриазол проявляет выраженные антиокислительные свойства в синтетическом смазочном масле. Однако данные о влиянии заместителей в азольном кольце на протекание реакции Манниха и на физико-химические характеристики продуктов в литературе практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез N-(фениламинометил)производных незамещённого и метилзамещённого бензотриазола по реакции Манниха и получение воспроизводимых данных об их выходе и температуре плавления для последующей оценки в качестве полифункциональных присадок.

Задачи исследования:

1. Провести трёхкомпонентную конденсацию бензотриазола, анилина и формальдегида (а также аналогичную реакцию с толилтриазолом) в стандартизованных условиях.
2. Оптимизировать стадию выделения и очистки продуктов для достижения выхода не ниже описанных в литературе (70–80%).
3. Определить температуры плавления полученных соединений и сравнить их между собой.
4. На основании полученных данных оценить влияние метильной группы в исходном азоле на выход и чистоту конечного продукта.

Методы: Объектами исследования являются впервые синтезированные соединения:

- N-(фениламинометил)-1H-бензотриазол (шифр БТ-ФАМ), брутто-формула $C_{13}H_{11}N_4$, молярная масса 223,25 г/моль;
- N-(фениламинометил)-метил-1H-бензотриазол (шифр ТТ-ФАМ), представляющий собой смесь изомеров с метильной группой в положениях 4 и 5 бензотриазольного цикла, $C_{14}H_{13}N_4$, молярная масса 237,28 г/моль.

Оба вещества при комнатной температуре являются кристаллическими продуктами белого или слегка кремового цвета, растворимы в этаноле, ацетоне, толуоле и синтетических смазочных маслах, нерастворимы в воде.

В качестве основного метода синтеза выбрана классическая реакция Манниха – трёхкомпонентная конденсация азол, первичного ароматического амина (анилин) и формальдегида. Выбор обусловлен мягкими условиями, доступностью реагентов и высокой атомной эффективностью. Этанол использован как растворитель, обеспечивающий гомогенность реакционной смеси при умеренном нагреве и легко удаляющийся на стадии выделения. Мольное соотношение азол : анилин : формальдегид = 1 : 1 : 2 (0,5-кратный избыток формальдегида) взято на основе литературных данных для аналогичных аминометилирований.

Методика синтеза (общая для обоих соединений):

В круглодонную колбу, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,045 моль соответствующего азол (5,36 г бензотриазол или 5,99 г толилтриазол) и 0,045 моль (4,19 г, ~4,11 мл) свежеперегнанного анилина, добавляли 80 мл 96 %-ного этанола. Смесь нагревали до 35–40 °С при перемешивании до полного растворения азол. Затем через капельную воронку медленно (1–2 капли/с) добавляли 6,8 мл 37 %-ного водного раствора формальдегида ($\rho = 1,09$ г/мл, что соответствует ~0,091 моль CH_2O). По окончании добавления реакционную массу нагревали до кипения (78 °С) и выдерживали в течение 5 ч.

Горячую реакционную смесь медленно выливали при интенсивном перемешивании в 200 мл ледяной воды (0–5 °С). Выпавший осадок выдерживали 1 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывали под вакуумом, промывали холодной дистиллированной водой (2×20 мл) и сушили.

Результаты: В результате реакции Манниха с высокими выходами получены целевые продукты, физико-химические характеристики которых суммированы в таблице 1.

Таблица 1

Выход и температура плавления синтезированных соединений

Шифр соединения	Выход, %	Т. пл., °С (лит.)	Т. пл., °С (эксп.)	Внешний вид
БТ-ФАМ	93	141-143	143	Белые кристаллы
ТТ-ФАМ	88	128-131	128	Белые кристаллы

Достигнутый выход для обоих производных заметно превосходит указанные в литературе 70–80% для аналогичного синтеза незамещённого бензотриазол. Важно подчеркнуть, что наличие метильной группы в толилтриазоле не оказало заметного стерического или электронного препятствия протеканию реакции – выход ТТ-ФАМ находится на том же уровне, что и для БТ-ФАМ. Это свидетельствует об универсальности выбранной методики.

Снижение температуры плавления у метилзамещённого производного закономерно: введение метильной группы нарушает симметрию молекулы,

создаёт смесь позиционных изомеров и затрудняет плотную упаковку в кристаллической решётке. Аналогичная картина наблюдается для пар «бензотриазол – толилтриазол» (т. пл. 96–98 °С и 80–85 °С соответственно). Таким образом, характер изменения температуры плавления косвенно свидетельствует о том, что в целевой продукт включён именно толилтриазольный фрагмент.

Схема реакции и структурные формулы продуктов представлены на рисунке 1.

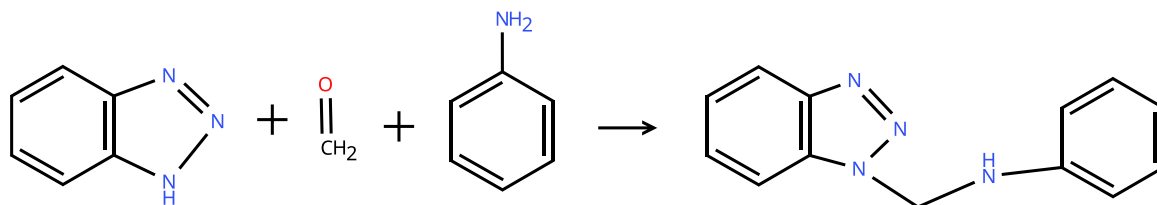


Рисунок 1. Схема протекания реакции

Высокий выход и воспроизводимость методики позволяют масштабировать синтез для получения лабораторных количеств веществ, необходимых для дальнейших испытаний в составе смазочных масел. На основании литературных данных о действии близких аналогов можно ожидать, что наличие в молекуле одновременно бензотриазольного цикла и дифениламинной (или близкой) группировки обеспечит комбинацию антикоррозионных и антиокислительных свойств.

Заключение: Синтезированы N-(фениламинометил)бензотриазол и его метилпроизводное с выходами 93% и 87% соответственно, что превышает литературные значения для аналогичных соединений. Узкий интервал плавления подтверждает индивидуальность и чистоту продуктов; наблюдаемое снижение температуры плавления метилированного аналога закономерно и согласуется с влиянием заместителя на кристаллическую упаковку. Показано, что метильная группа в толилтриазоле не препятствует реакции Манниха, а разработанная методика универсальна. Таким образом, цель работы – получение двух производных с заданными характеристиками – полностью достигнута, а сами соединения могут рассматриваться как перспективные полифункциональные присадки к синтетическим смазочным маслам.

Список литературы:

1. Влияние нафтенатов металлов и серы на эффективность деактиваторов металлов в базовых маслах класса вязкости 32 / И. Р. Татур, В. А. Яковлева, О. А. Стоколос [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2025. – № 4. – С. 60-66.
2. Гадиров, А. А. Синтез производных бензотриазола и влияние их на антиокислительные свойства синтетического смазочного масла / А. А. Гадиров, Э. А. Нагиева, В. М. Фарзалиев // Мир нефтепродуктов. – 2023. – № 5. – С. 12-16.

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БИОПОЛИМЕРАМИ

С.П. Ломакин, М.А. Климкин, В.Б. Зайнуллин.

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

В последние десятилетия перерабатывается до 4,8 млн т шкур крупного рогатого скота. Лишь 40–50 % белков переходит в готовую кожу, столько же — в твёрдые отходы. Главной целью переработки отходов является коллаген. Коллагенсодержащие отходы: мездра, сырьевая и гольевая обрезь, стружка, отходы готовых кож. [1, 2]

Возможность применения коллагеновых белков зависит от структуры и требуемой степени разрушения. Коллаген имеет сложное строение. В нём найдено 19 аминокислот, но из них только 6 содержатся в довольно больших количествах (табл. 1).

Таблица 1

Содержание основных аминокислот в коллагене

Аминокислота	Содержание, %
Глицин	26–28
Аланин	10–11
Пролин	15–17
Оксипролин	10–12
Аспарагиновая кислота	7–8
Глутаминовая кислота	12–13

Один из способов утилизации коллагенсодержащих отходов — производство из них белкового гидролизата. При выборе способов растворения коллагена необходимо отдавать предпочтение тем, которые в меньшей степени гидролизуют молекулы белка.

Методы растворения коллагена достаточно хорошо разработаны. Хорошей растворяющей способностью обладает уксусная кислота. Содержание общего азота (по методу Кьельдаля) в продуктах растворения составляет 17,4–18,2 %. Получаемые продукты отличаются высокой вязкостью, способностью к пленкообразованию и реконституции, т.е. выделению из раствора в виде волокнистых структур.

Методика получения продуктов растворения коллагена (ПРК) заключается в обработке коллагенсодержащего сырья щелочно-солевым

раствором (10 % NaOH в 1 М растворе Na₂SO₄) с последующим растворением в уксусной кислоте. [3]

В данной работе исследовалась зависимость свойств полученных ПРК от вида кислоты, применяемой в качестве диспергирующего агента.

Таблица 2

Характеристика ПРК, полученных с использованием различных кислот

Кислота	pH гидролизата	Плотность, кг/м ³	Содержание общего азота, %	Молекулярная масса ПРК, г/моль
Муравьиная	2,5	1010	17,4	4600–4800
Уксусная	2,7	1012	17,8	12200–12500
Щавелевая	1,5	1030	18,2	2700–3100
Янтарная	1,8	1034	17,6	3100–3900
о-Фосфорная	2,0	1045	17,5	—
Молочная	2,0	—	18,0	4800–5100

Молекулярную массу ПРК находили по уравнению:

$$\eta = KM^a,$$

где η – характеристическая вязкость, M – молекулярная масса, K и a – коэффициенты, постоянные для данного вещества (для растворённого коллагена $K = 1,23 \times 10^{-4}$, $a = 1,8$). Чем сильнее кислота, тем большей диспергирующей способностью она обладает по отношению к коллагену и тем меньше молекулярная масса частиц ПРК в дисперсии.

Полученные ПРК можно использовать в процессах синтеза хелатообразующих сорбентов. Группировки, способные к образованию хелатных циклов, включают обычно атомы азота, кислорода и серы, например аминоксусную кислоту, аминокарбоновые кислоты.

Способ сорбции ионов металлов полимерными хелатными сорбентами хорошо зарекомендовал себя в различных областях науки и техники. Он характеризуется высокой эффективностью, простотой и экономичностью.

Такой хелатообразующий сорбент получали из формальдегида и способного к конденсации хелатообразователя (ПРК). Полученные сорбенты обладают высокими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам тяжёлых металлов.

Сорбенты получали реакцией поликонденсации. Для этого применяли следующие реагенты:

- резорцин (ОСТ 9-70-74);
- формальдегид (40 %-ный водный раствор, формалин, ГОСТ 1625-75);
- продукт гидролиза коллагена в растворе уксусной кислоты.

100 мл продукта растворения коллагена и 20 г резорцина перемешивали в растворе, содержащем 20 г NaOH в 100 мл воды, до образования прозрачного раствора. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 50 мл 40 %-ного раствора формальдегида. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 2 часа, после чего раствор красно-кирпичного цвета застывал в эластичный гель. Гель размешивали до частиц диаметром 2–3 мм и высушивали в течение 2 часов в сушильном шкафу при 80 °С. Высушенные зёрна сорбента промывали в колонке сначала 0,1 н раствором HCl до нейтральной среды, затем 5 л 0,1 н раствора CH_3COONa в течение 8 часов.

В дальнейшем полученным сорбентам на основе ПРК присвоена маркировка ПРКРФ, а на основе глицина — ГлРФ. [4,5]

Приготовление стандартного раствора: Стандартный раствор для исследования сорбционной активности готовили из расчёта 1 г/л ионов меди. Для приготовления раствора брали навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску рассчитывали исходя из молекулярной массы соли и меди:

$$x = 3,929 \text{ г}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$$

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,5; M_r(\text{Cu}) = 63,5.$$

Для остальных солей металлов методика приготовления стандартных растворов аналогична. Конечное содержание металлов (Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Zn (II)) в растворе после сорбции определяли комплексонометрическим титрованием.

Исследование сорбции ионов металлов: Для исследования кинетики сорбции использовали растворы солей: CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 . Концентрация ионов металла в растворе 1 г/л. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянном перемешивании. Величину адсорбции определяли по уравнению Гибса:

$$\Gamma = \frac{(C_n - C_k) \cdot V_{\text{пр}}}{m},$$

где Γ — удельная адсорбция, мг/г; C_n — начальная концентрация, мг/л; C_k — конечная концентрация, мг/л; $V_{\text{пр}}$ — объём пробы, л; m — масса сорбента, г.

Сорбционную ёмкость определяли по формуле:

$$E = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

где C_0 — концентрация раствора до сорбции, г/л; C_p — концентрация раствора после сорбции, г/л; m — масса сорбента, г.

Концентрация растворов до сорбции составляла $C_0 = 1$ г/л (кроме раствора Cd (II) для сорбента БАУ-А, там $C_0 = 0,398$ г/л). Масса сорбента $m = 0,1$ г для всех образцов. Для расчёта брали значения при установленных оптимальных условиях сорбции ($t = 30$ мин, $T = 20$ °С, $\text{pH} = 7$)).

Исследования сорбции сточных вод проводили на сорбентах ГлРФ и ПРКРФ. Сточные воды были взяты с предприятий УГОК (Учалинский район, Башкирия). Установлено, что степень очистки высокая (от 70 до 95 %). При сравнении двух сорбентов удельная адсорбция существенно не различается.

Обсуждение результатов: Изучены сорбционные свойства сорбента на основе глицинрезорцинформальдегидных смол. Исследована зависимость удельной адсорбции от температуры растворов металлов.

По мере увеличения времени сорбции количество сорбируемого вещества увеличивается. Концентрация в растворе до эксперимента у всех солей металлов была одинакова, при этом сорбционная ёмкость для каждого иона металла различна. Активность исследованных металлов уменьшается в порядке:



При сравнении с другими сорбентами выявлено, что сорбция увеличивается в ряду: ГлМК < ПРКРФ < ГлРФ. [6]

Список литературы

1. Артемов В.А. Производство изделий из кожи: проблемы экологии // Экология и промышленность России. – 2004. – № 4. – С. 32-35.
2. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т. 1. Органические вещества. – Л.: Химия, 1971.
3. Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1987.
4. Патент 2410242 РФ. Коллагенсодержащая композиция / Кондауров Б.П., Папин А.В. Бюл. 3, 2010.
5. Патент 2399656 РФ. Синтетическое моющее средство с пониженной экологической опасностью / Ломакин С.П., Хабибуллин Р.Р., Тихонова Ю.В. и др. Бюл. № 26, 2010.
6. Патент 2404849 РФ. Способ извлечения металлов платиновой группы из растворов / Ломакин С.П., Ширяева О.А., Дальнова О.А. и др. Бюл. № 33, 2009.

УДК 550.832.5 + 553.98

**ОЦЕНКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И СОХРАННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА В ТРЕТИЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ АДЖИЛ (СЕВЕРНЫЙ ИРАК) ПО ДАННЫМ
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ГАММА-КАРОТАЖА (Th/U)**

Альсайидсса А.М. Азеев А.А.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Введение: Для прогнозирования нефтегазоматеринского потенциала и качества углеводородного сырья, в частности свойств нефтяных дисперсных систем (смол, асфальтенов, содержания ванадия и никеля), необходимо реконструировать палеообстановку осадконакопления (4, с. 312). Восстановительные условия способствуют сохранению органического вещества (ОВ) и его преобразованию в углеводороды, тогда как окислительные – приводят к его деструкции. Одним из надежных геохимических индикаторов является отношение тория к урану (Th/U), измеряемое по данным спектрометрического гамма-каротажа (NGS).

Цель работы – определить характер палеообстановки осадконакопления третичных карбонатных коллекторов (формации Джерибе, Дибан, Евфрат) месторождения Аджил (Северный Ирак) на основе анализа отношения Th/U и оценить влияние этой обстановки на сохранность органического вещества. (2, с. 341).

Методы: Изучены материалы спектрометрического гамма-каротажа (NGS) по двум скважинам (Aj-10 и Aj-12), пробуренным в пределах структуры Аджил. Значения концентраций тория (Th) и урана (U) выражены в миллионных долях (ppm). Рассчитано отношение Th/U для каждого интервала. Классификация обстановок выполнена по шкале (1, с. 112): $Th/U < 2$ – восстановительная (анаэробная) обстановка; $2 < Th/U < 7$ – нейтральная (переходная); $Th/U > 7$ – окислительная. Дополнительно использованы данные гамма-каротажа (GR) и литологического описания керна для исключения влияния постседиментационных процессов.

Результаты: В таблице 1 приведены средние значения Th/U для формаций Джерибе, Дибан и Евфрат в скважинах Aj-10 и Aj-12.

Таблица 1.

Средние значения отношения Th/U в третичных формациях месторождения Аджил

Формация	Скважина Ај-10	Скважина Ај-12	Характер обстановки
Джерибе (верхняя часть)	1,8	1,9	Восстановительная
Джерибе (средняя часть)	2,4	2,3	Нейтральная
Джерибе (нижняя часть)	1,9	1,7	Восстановительная
Дибан	1,6	1,8	Восстановительная
Евфрат	1,7	1,6	Восстановительная

Как видно из таблицы, для формаций Дибан и Евфрат, а также для верхней и нижней частей формации Джерибе значения Th/U устойчиво ниже 2, что соответствует восстановительной (анаэробной) обстановке. Лишь в средней части формации Джерибе (интервал предполагаемой поверхности максимального затопления) отношение Th/U возрастает до 2,3–2,4, что указывает на нейтральные условия.

Восстановительная обстановка осадконакопления ($Th/U < 2$) создает благоприятные условия для накопления и консервации органического вещества, препятствуя его окислению. Это способствует формированию нефтематеринских пород с высоким содержанием керогена типов II и II–III, что впоследствии определяет состав генерированных углеводородов. В частности, для месторождения Аджил характерны нефти плотностью 34° API с относительно высоким содержанием серы (более 3,95 мас.%) и ванадия (3, с. 104930). Такие нефти относятся к тяжелым нефтяным остаткам и требуют специальных технологий переработки (например, замедленное коксование, висбрекинг, гидроочистка) (4, с. 312). Таким образом, данные о восстановительных условиях осадконакопления, полученные по Th/U, напрямую коррелируют с качеством углеводородного сырья и должны учитываться при выборе технологической схемы его переработки.

Заключение: На основе отношения Th/U установлено, что отложения третичных формаций Джерибе (за исключением средней части), Дибан и Евфрат месторождения Аджил накапливались в восстановительных (анаэробных) условиях. Это обеспечило высокую сохранность органического вещества и, как следствие, формирование нефтей с повышенным содержанием серы, ванадия и никеля – то есть сложных нефтяных дисперсных систем. Полученные результаты могут быть использованы при обосновании технологий переработки нефтяных остатков данного месторождения и сопоставлены с данными геохимии органического вещества.

Список литературы

1. Schlumberger. Log Interpretation Charts. – Houston, Texas, 2009. – 139 p. (раздел «NGS Interpretation», с. 112–115).
2. Jassim S.Z., Goff J.C. Geology of Iraq. – Prague: Dolin, 2006. – 341 p.

3. Gharib A.F., Özkan A.M., Hakimi M.H. et al. Integrated geochemical characterization and geological modeling of organic matter-rich limestones and oils from Ajeel Oilfield // Marine and Petroleum Geology. – 2021. – V. 126. – P. 104930. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2021.104930.
4. Доломатов М.Ю., Баулин О.А., Сафиева Р.З. Физико-химические основы переработки нефтяных дисперсных систем. – М.: Химия, 2020. – 312 с.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ РАЗРАБОТКИ ЗРЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ PRIME

И.Р. Нуриев
ООО «СОФОЙЛ»

Актуальность. Зрелые нефтяные месторождения характеризуются высокой степенью выработанности запасов, ростом обводнённости продукции и снижением эффективности традиционных геолого-технических мероприятий (ГТМ). Сложность локализации остаточных подвижных запасов и оперативного обоснования уплотняющего бурения требует новых подходов к анализу промысловых данных (1). Традиционное гидродинамическое моделирование, несмотря на высокую детальность, трудоёмко и не всегда применимо в условиях ограниченного времени и неполноты исходной информации. В этой связи возрастает роль автоматизированных аналитических методик, позволяющих на основе истории разработки и ограниченного набора данных диагностировать состояние запасов, выявлять скважины-кандидаты для ГТМ и ранжировать инвестиционные сценарии.

Цель исследования – оценка возможностей и эффективности применения технологии PRIME (автоматизированный рабочий процесс на базе ПО PolyPrime) для анализа разработки зрелых нефтяных месторождений, включая выявление зон остаточных запасов, оптимизацию системы поддержания пластового давления (ППД) и обоснование программы уплотняющего бурения (1).

Задачи исследования: На основе апробации на реальных объектах (3 примера) обобщить результаты применения технологии для диагностики непродуктивной добычи, выбора скважин под ГРП, оптимизации ППД и планирования уплотняющего бурения.

1. Сформулировать рекомендации по использованию технологии в качестве инструмента оперативного планирования ГТМ на зрелых месторождениях.

Методы: Технология PRIME представляет собой рабочий процесс, построенный вокруг программного модуля PolyPrime. Методологически он разделяется на две основные стадии (2):

1. ALPHA (Automated Long-term Production History Analysis) – автоматизированная диагностика. На основе истории дебитов, закачки, давлений, данных ГДИ и ПГИ выполняется оценка остаточных извлекаемых запасов (дренируемых и недренируемых), энергетического состояния пласта, продуктивности и приёмистости скважин, эффективности системы ППД. Генерируется более 350 статистических показателей и 30 типов карт (в том числе динамических, привязанных к временной шкале).

2. DIRECT (Digital Reservoir Consultancy Technology) – формирование и ранжирование рекомендаций. На основе «диагнозов» из модуля ALPHA и экономической модели (капитальные и операционные затраты, дисконтирование) DIRECT подбирает потенциальные ГТМ: бурение новых скважин (в том числе уплотняющих), гидроразрыв пласта (ГРП), ремонтно-изоляционные работы (РИР), оптимизацию системы заводнения, вывод скважин из бездействия. Каждое мероприятие оценивается по показателям NPV, PI, UTC, MIRR, после чего формируется приоритизированный перечень. На рисунке 1 представлена таблица рекомендуемых ГТМ с ранжированием.

Таблица 1.1.2.1 — Рекомендации по приоритету (на основе инвестиционного периода в 15 лет)

Скважина	Тип мероприятия	Пласт	PI	NPV	UTC	q _{0i}	q _{0j}	Q ₀	RPR	Стоимость	Накопленные затраты
			А.В.В.	млн. руб.	руб/т	м ³ /сут	м ³ /сут	10 ³ м ³	лет	млн. руб.	млн. руб.
Всего			2.85	1,840.03	96,056.08	344.15	967.87	462.42	3.68	991.95	991.95
X87 +	Перфорация	В	185.63	162.74	15,929	20.88	157.33	20.97	2.75	0.69	0.69
X171 +	Перфорация	А	47.67	80.33	21,538	11.32	85.29	11.37	2.75	1.16	1.85
X54	Перевод в нагнетание		16.33	40.79	857	6.82	50.85	6.85	2.75	2.66	4.51
X72	Перевод в нагнетание		16.33	40.79	857	6.82	50.85	6.85	2.75	2.66	7.17
X95	Перевод в нагнетание		16.33	40.79	857	6.82	50.85	6.85	2.75	2.66	9.83
X96	Перевод в нагнетание		16.33	40.79	857	6.82	50.85	6.85	2.75	2.66	12.49
X98	Уплотняющее бурение доб. скв.	А, В	3.52	543.57	6,308	41.38	68.24	142.01	9.40	108.00	120.49
X37	Уплотняющее бурение доб. скв.	А, В	2.64	177.11	4,428	36.63	72.68	39.31	2.94	108.00	228.49
X131	Уплотняющее бурение доб. скв.	В	2.48	160.17	4,685	59.90	93.52	34.12	1.56	108.00	336.49
X31	Уплотняющее бурение доб. скв.	А, В	2.05	112.94	4,396	35.27	67.47	36.31	2.82	108.00	444.49
X194	Уплотняющее бурение доб. скв.	А, В, С	2.03	111.26	5,503	22.12	44.60	36.06	4.47	108.00	552.49
X83	Уплотняющее бурение доб. скв.	В	1.92	105.77	6,849	24.35	50.17	30.78	3.46	115.46	667.95
X49, X19	Уплотняющее бурение доб. скв.	В	1.90	97.07	7,519	22.69	46.82	32.58	3.93	108.00	775.95
X67, X30	Уплотняющее бурение доб. скв.	А, В	1.62	67.16	7,515	26.55	45.87	23.33	2.41	108.00	883.95
X41	Уплотняющее бурение доб. скв.	В	1.54	58.78	7,959	15.78	32.49	28.21	4.90	108.00	991.95

Рисунок 1. Таблица рекомендаций по ГТМ по приоритету

Предусмотрено три уровня детализации:

- PRESCAN – верхнеуровневый анализ блока скважин, выявление наиболее перспективных участков;
- MIDSCAN – поскважинный анализ с построением паспортов скважин и карт свойств;
- DEEPSCAN – полный анализ с моделированием добычи, интерпретацией ГДИ/ПГИ и детальными рекомендациями.

Входные данные – стандартные промысловые форматы (дебиты, закачка, давления, PVT, SCAL, траектории скважин) (3). Обработка выполняется в ПО PolyGon, результат выводится в виде интерактивного веб-отчёта.

Результаты: Технология PRIME была апробирована в рамках опытно-промышленных работ на нескольких зрелых месторождениях (терригенные и карбонатные коллекторы). Ниже приведены обобщённые результаты без указания конкретных заказчиков, основанные на официальных отзывах и публикациях.

Пример 1. Крупное месторождение в арктической зоне Западной Сибири.

В 2026 году выполнен проект: проведён дифференциальный поскважинный анализ с привлечением всех накопленных геолого-

промысловых данных. В сжатые сроки составлен приоритизированный перечень скважин-кандидатов для ГРП, ОПЗ (обработка призабойной зоны) и РИР. Заказчиком отмечены высокая оперативность, прозрачность расчётов (благодаря автоматизации), гибкость экономической оценки и прикладная значимость рекомендаций.

Пример 2. Месторождения в центральной части Западной Сибири.

В 2025 году на месторождения PRIME использован для минимизации рисков при уплотняющем бурении. Рекомендованные зоны во многом совпали с действующей программой бурения, что подтвердилось успешным вводом трёх новых скважин. Ещё две зоны, рекомендованные PRIME-анализом, планируются к бурению.

Пример 3. Месторождение в индонезийской части острова Новая Гвинея.

Работа была выполнена по трём скважинам. В рамках проекта проведена диагностика причин падения продуктивности, оценка скин-фактора, анализ поведения давлений и остаточных запасов, определён потенциал ремонтных работ и возможности бурения. Проект завершён в полном объёме в установленные сроки с ожидаемым качеством. Выданы технические рекомендации по восстановлению работы скважин, снижению потерь давления и ограничению водопритока.

Применение PRIME-анализа для обоснования уплотняющего бурения на зрелом месторождении Западной Сибири позволило рекомендовать бурение пяти новых скважин в наиболее перспективных зонах. Три скважины уже пробурены и успешно эксплуатируются, две запланированы. Суммарный прирост добычи нефти по активу после ввода рекомендованных скважин составил 7 %. Экономическая модель подтвердила рентабельность проекта.

Во всех перечисленных случаях ключевыми преимуществами PRIME стали:

- полная автоматизация обработки и визуализации данных;
- возможность одновременной оценки множества скважин и участков;
- встроенный экономический модуль, позволяющий ранжировать ГТМ по NPV/PI;
- высокая сходимость рекомендаций с последующими фактическими решениями заказчиков.

Заключение:

1. Технология PRIME является полностью автоматизированным рабочим процессом анализа разработки зрелых нефтяных месторождений, не требующим построения классической гидродинамической модели и позволяющим в короткие сроки (недели вместо месяцев) получать диагностику состояния запасов, продуктивности скважин и эффективности ППД.

2. Интеграция экономического модуля DIRECT даёт возможность ранжировать потенциальные ГТМ (включая уплотняющее бурение, ГРП, РИР,

оптимизацию заводнения) по ключевым показателям – NPV, PI, UTC – и выбирать оптимальные инвестиционные сценарии.

3. Апробация на месторождениях в России (в том числе на активах «Газпромнефть-Заполярье» и «Томскнефть») и за рубежом (Индонезия) подтвердила практическую ценность рекомендаций: зоны, выделенные PRIME, совпали с успешной программой бурения; рекомендованные мероприятия по восстановлению продуктивности и изоляции водопритоков позволили увеличить добычу; прирост по активу после бурения рекомендованных скважин достиг 7 %.

4. Технология может быть рекомендована как инструмент первичного экспресс-анализа для формирования программы ГТМ, снижения рисков неэффективных инвестиций и оперативного обоснования уплотняющего бурения на зрелых месторождениях.

Список литературы

1. PRIME Overview / SOFOIL. 23.04.2026. URL: <https://sofoil.ru/services/prime/>
2. PolyPrime Software / PolyKod. 23.04.2026. URL: <https://polykod.ru/polyprime/>
3. PRIME Sample Case Studies / Nafta Wiki. 23.04.2026. URL: <https://nafta.wiki/x/6ILGAQ>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ТИПА АСПО И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЯЕМЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е. С. Вандышева^{1,2}, М. В. Бабинцева¹, О.А. Чиркина¹, И. И. Занозина^{1,2}

АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке»¹,

ФГБУ ВО Самарский государственный технический университет²

Введение: В центре внимания мировой добычи нефти в XXI веке становятся высоковязкие нефти (ВВН), являющиеся альтернативным энергоресурсом в связи с сокращением запасов традиционной нефти, поступающей в переработку в настоящее время. ВВН представляют собой нефтяную дисперсную систему (НДС) с дисперсной фазой из асфальтенов, смол и высокомолекулярных парафинов (1, с. 14). Серьезной проблемой при работе с НДС, вызывающей осложнение в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению нефтеотдачи, забивке трубопроводов и резервуаров, а также к авариям и простою оборудования. Среди существующих методов борьбы с отложениями наиболее простым и эффективным признано применение растворителей: этот подход способствует повышению нефтеотдачи пласта (ПНП) при снижении энергозатрат и минимизации негативного воздействия на окружающую среду. Для подбора опытным путем эффективных реагентов необходимо иметь данные о составе и свойствах отложений на конкретном месторождении. В связи с этим проведение исследований по изучению состава АСПО и подбору эффективных растворителей является весьма актуальным до настоящего времени.

Методы: В ходе лабораторных исследований были изучены образцы АСПО, полученные с месторождений Волго-Уральского региона. Установлен групповой состав АСПО с применением методов экстракции и жидкостно-адсорбционной хроматографии. Определен тип (асфальтеновый, парафиновый, смешанный) в соответствии с классификацией по содержанию органических компонентов. В качестве удалителей отложений испытали два отечественных органических растворителя РАСПО-1 и РАСПО-2 серии РАСПО. Растворители, коррозионно неагрессивные, не содержат в составе хлорорганических соединений, а также имеют отличные низкотемпературные свойства (температура застывания ниже -61°C , кинематическая вязкость при -40°C ниже $3,50 \text{ мм}^2/\text{с}$), позволяющие успешно применять их в холодных климатических условиях. Оценку эффективности растворителей определяли по моющей способности, то есть по способности растворять и разрушать компоненты АСПО (2, с. 291; 3, с. 365). Метод основан на измерении снижения массы образца АСПО во времени при его помещении в растворитель в

специальной корзиночке. Эксперимент проведен в статических условиях при комнатной температуре. Образцы АСПО помещали в растворитель и выдерживали в течение 6 часов. Соотношение растворителя к отложению варьировалось от 10:1 до 14:1.

Результаты: Исследуемые растворители показали высокие результаты по моющей эффективности порядка 95%. В результате проведенных исследований определены минимальные соотношения растворителей и АСПО, обеспечивающие моющую эффективность свыше 95 %:

- для отложений парафинового типа наиболее эффективен растворитель РАСПО-2 при соотношении растворитель: АСПО – 10:1 (моющая эффективность — 99 %);

- отложения смешанного типа лучше всего удаляются растворителем РАСПО-1 в том же соотношении (10:1), при этом моющая эффективность составляет 97 %;

- для удаления отложений асфальтенового типа требуется увеличение расхода растворителя РАСПО-2 на 40 % (соотношение растворитель: АСПО – 14:1), что позволяет достичь моющей эффективности 95 %.

Заключение: Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность растворителей серии РАСПО. Растворители серии РАСПО, включающие в свой состав не целевые потоки нефтехимического производства и ПАВ, проявляют селективную эффективность относительно различных типов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). В оптимальных условиях моющая способность реагентов превышает 95 %, что научно обосновывает целесообразность их применения для удаления АСПО. Дифференцированная эффективность в зависимости от состава отложений позволяет подбирать оптимальный режим применения. Выше перечисленное подтверждает тот факт, что применение отечественных растворителей серии РАСПО для удаления АСПО и промывки внутрискважинного оборудования нефтяных скважин является экономически выгодным решением для нефтяной отрасли в целом.

Список литературы

1. Пивоварова, Н.А. Татжиков А.Д., Состав и строение нефтяных дисперсных систем // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2023. № 4. С. 14-27.
2. Бабинцева М.В., Занозин И.Ю., Нечаева С.А., Репина А.С., Занозина И.И., Разработка и реализация алгоритма проведения исследований и оценки эффективности растворителя АСПО // Научное издание: Сборник тезисов докладов по материалам XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г. М: ООО «Буки Веди». 2024. Т. 2 С. 291.
3. Занозина И.И., Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Прокофьева О.В., Табачная Д.Г., Занозин И.Ю. Новые решения в анализе химических реагентов, применяемых при нефтедобыче // Научное издание: Сборник тезисов докладов по материалам XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г. М: ООО «Буки Веди». 2024. Т. 2 С. 365.

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ НЕФТИ В СИСТЕМЕ ПОДГОТОВКИ СКВАЖИННОЙ ПРОДУКЦИИ

**Р.А. Сабирова, А.Г. Маркова, Г.И. Муртазина, В.А. Шатрилов,
А.В. Ананьев**

ФГБОУ ВО Альметьевский государственный технологический
университет, г. Альметьевск

Введение: К товарной нефти, поступающей на нефтеперерабатывающие заводы, предъявляются жёсткие требования по содержанию сероводорода (не более 20 ppm по ГОСТ Р 51858-2021). Присутствие H_2S вызывает коррозию металлического оборудования, загрязняет сточные воды и отравляет катализаторы процессов переработки (1, с. 120-125). Значительная часть месторождений Республики Татарстан характеризуется повышенным содержанием сероводорода в добываемой нефти, что создаёт серьёзную проблему при добыче, транспорте и подготовке нефти (2, с. 85-87). В связи с этим необходим постоянный мониторинг технологических параметров узлов очистки и выявление причин снижения эффективности удаления H_2S . Целью работы был анализ технологических параметров узлов очистки нефти от сероводорода на установках подготовки, сбора и транспорта нефти (УПВСН) и выявление возможных причин снижения качества очистки. При этом были поставлены следующие задачи исследования:

- ежедекадный сбор информации о технологических параметрах работы узлов отдувки, вакуумной сепарации, прямого окисления и нейтрализации;
- определение диапазонов концентрации сероводорода в товарной нефти на объектах;
- установление причин превышения содержания H_2S и выработка рекомендаций по оптимизации режимов.

Методы: Объектами исследования являлись 9 объектов НГДУ ПАО «Татнефть». На 8 объектах применялась (вакуумная сепарация + нейтрализация) и на одном объекте применялось (прямое окисление) для очистки нефти от сероводорода. Мониторинг проводился в течении 4 месяцев с периодичностью снятия показаний один раз в декаду. Контроль массовой доли сероводорода осуществлялся в химико-аналитических лабораториях методами газовой хроматографии и потенциометрического титрования (1, с. 200-205). Контролируемые параметры: температура нефти, давление в аппаратах, расход отдувочного газа, расход нефти, удельный расход реагента-нейтрализатора (ТН-НС-2В, ТН-НС-2А), расход каталитического комплекса и воздуха. При анализе использовались пробы нефти, отобранные на входе и выходе узлов очистки, а также на СИКН (система измерения количества и показателей качества нефти).

Результаты. В ходе мониторинга установлены следующие диапазоны остаточной концентрации сероводорода в товарной нефти на объектах, оборудованных узлами отдувки (таблица 1).

Таблица 1

Остаточное содержание H_2S на УПВСН с узлами отдувки

Объект	Остаточный H_2S , ppm
Объекты первой группы	29 – 73
Объекты второй группы	35 – 54
Объекты третьей группы	17 – 59
Объекты четвертой группы	17 – 45
Объекты пятой группы	64 – 97
Объекты шестой группы	94 – 140
Объекты седьмой группы	79 – 181

На двух объектах (шестая и седьмая группы) зафиксировано устойчивое превышение концентрации H_2S выше 100 ppm. При анализе технологических параметров установлено, что средний удельный расход отдувочного газа на этих объектах составлял 2,1 и 2,0 м³/м³ соответственно, что недостаточно для эффективной десорбции сероводорода (3, с. 49). Для достижения нормативного содержания H_2S (менее 20 ppm) требуемый удельный расход отдувочного газа должен быть увеличен до 4,0 м³/м³ и 3,5 м³/м³ соответственно (3, с. 50).

На одном из объектов очистка осуществляется комбинированным методом: вакуумная сепарация (температура 33–36°C, давление 7–11 кПа) с последующей нейтрализацией реагентом (2, с. 210-212). Концентрация H_2S на СИКН изменялась от 68 до 106 ppm. Единичное превышение (106 ppm) потребовало увеличения удельного расхода нейтрализатора с 0,17 до 0,25 кг/т. В период с 15.06.2023 по 29.06.2023 проведены опытно-промышленные испытания альтернативного нейтрализатора, показавшие возможность его применения в качестве более дешёвой альтернативы.

На ещё одном объекте используется технология прямого окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии каталитического комплекса (водно-аммиачный раствор с катализатором) (2, с. 220-222). Концентрация H_2S в смеси товарной нефти за период изменялась от 112 до 163 ppm. Основная причина превышения – недостаточный расход нейтрализатора.

Обсуждение. Полученные данные показывают, что физические методы очистки (отдувка углеводородным газом) эффективны лишь при обеспечении достаточного удельного расхода газа (3, с. 48). На некоторых объектах наблюдается системное занижение этого параметра. Химические методы (нейтрализация реагентами) требуют точного дозирования: увеличение расхода нейтрализатора на одном из объектов позволило стабилизировать качество нефти (1, с. 250-252). Комбинированная схема (вакуумная сепарация + реагент) показала более высокую надёжность по сравнению с изолированным применением отдувки (2, с. 215). Технология прямого

окисления требует дополнительной настройки режимов подачи каталитического комплекса и нейтрализатора (2, с. 225).

Заключение. За период мониторинга с марта по июль 2023 года массовая доля сероводорода в товарной нефти на контрольной точке не превышала 100 ppm, однако нормативное значение 20 ppm не достигалось. Для обеспечения требуемого качества очистки необходимо: на объектах с недостаточным расходом отдувочного газа увеличить удельный расход отдувочного газа до рекомендуемых значений (4,0 и 3,5 м³/м³ соответственно) (3, с. 50); на объекте с технологией прямого окисления – увеличить расход нейтрализатора (2, с. 226). Результаты работы позволяют адресно корректировать технологические режимы очистки нефти от сероводорода без строительства дополнительных установок.

Список литературы

1. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1972. – 360 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Байков Н.М., Вагапов Р.Р., Хафизов Ф.Ш. Очистка нефти от сероводорода физико-химическими методами // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 48-51.

К.А. ЭльманИнститут нефти и технологий (филиал) ФГБОУ ВО Югорский
государственный университет, г. Сургут

Введение. Актуальность темы битуминозных песков в нашей стране в последнее время значительно расширяется, так как разведка тяжёлой нефти на территории Сибири остаётся многообещающей (1, с.143). Целью данной работы является освещение вопроса освоения битуминозных песков на территории Сибири, а также методов извлечения «чёрного золота» из тяжёлой нефти. Задачи исследования – рассмотреть значимость ресурсов Тунгусского бассейна с учётом особенностей извлечения «чёрного золота» из битуминозных песков (2, с.163).

Методы: Существует три метода по извлечению «чёрного золота» из битуминозных песков, а именно карьерный (открытый) способ, шахтный (подземный) метод, и внутрискважинные методы (In-situ) такие как парогравитационный дренаж (SAGD), циклическая паротепловая стимуляция (CSS) и экологически безопасный метод это растворительный (N-Solv).

Результаты: На сегодняшний день, Тунгусский бассейн, который расположен в Красноярском крае, Якутии, Иркутской области является гигантским месторождением не только каменного угля (коксующихся) всех марок, но также представляет крупнейшее месторождение трудноизвлекаемых битуминозных песков, запасы которых оцениваются в 51 миллиард баррелей. Тунгусский бассейн открыт в 1860 году, начало добычи угля начато с 1935 года, общая площадь составляет более 1 млн. км², извлечения «чёрного золота» на сегодняшний день затруднительно и малоосвоенное из-за недостижимости и суровых климатических условий месторасположения, находящегося в зоне вечной мерзлоты (3, с.1587). Битуминозные пески представляют собой совокупность воды, песка, глины, тяжёлого битума, извлечение данных песков представляет собой затратный процесс. Как правило, залегание данных песков может быть почти у поверхности земли, а также могут залегать на глубинах 700-750 метров. Глубина разработки хоть и не превышает 150-200 метров, но сказывается в дальнейшем на экологической обстановке, так как является самой грязной и деструктивной отраслью энергетической промышленности. Стоит обратить внимание на то, чтобы извлечь 1 баррель нефти необходимо извлечь 2 тонны битуминозного песка. Так, если Тунгусский бассейн насчитывает 51 миллиард баррелей, то понадобится выкопать порядка 102 миллиардов тонн битуминозного песка, что повлечёт глобальное разрушение экосистемы (4, с.17-21). Также выделение нефти из битуминозных песков на технологических установках повлечёт за собой сжигание неимоверного количества природного газа. Следовательно, в атмосферу будет выброшено в три раза больше

углекислого газа (CO₂) по отношению к традиционной добычи нефти из недр, что приводит к заключению о том, что 1 баррель нефти включает в себя большое количество затрачиваемой энергии, чем потребовалось на его выработку (5, с.135-136). Также извлечение из битуминозных песков «чёрного золота» материально затраченный процесс переработки на нефтеперерабатывающем заводе (особенно ремонт и остановка оборудования на плановый и внеплановый ремонт) (6, с.25-28).

Заключение: В заключении хотелось бы отметить, что, несмотря на многообещающие запасы, добыча битуминозных песков в настоящее время, трудно извлекаемое мероприятие с многочисленными проблемами освоения месторождения из-за многолетней вечной мерзлоты, глобальных разрушений экосистемы региона, высокой концентрации загрязняющих веществ (парниковый газ), загрязнение гидросферы региона, а также промышленных отходов. Если при традиционном извлечении нефти учёные разработали методы биологической рекультивации почв, которые могут быть загрязнены нефтью и нефтепродуктами, с применением «зелёных» реагентов, то битуминозные пески могут способствовать изменению условиям местности с отпечатком катастрофических последствий региональной флоре и фауне, с непоправимым загрязнением и непригодности для дальнейшего использования (7, с.35). Стоит ли жертвовать природой ради 51 миллиардов баррелей нефти, если для нашей страны актуально традиционное извлечение нефти, запасов которых хватит на 60-65 лет? Цифра в 51 миллиард баррелей весьма заманчива, но не стоит забывать, что «Земля обеспечивает достаточно средств, чтобы удовлетворить потребность каждого человека, но не жадность каждого человека» - Махатма Ганди.

Список литературы

1. Srybnik, M. A. Comparative analysis of students' performance using testing / M. A. Srybnik // , 15 августа 2025 года, 2025. – P. 142-144.
2. Srybnik, M. A. Software development of an applied 3D mock-up model in the oil industry / M. A. Srybnik // , 12–14 декабря 2023 года, 2023. – P. 162-164.
3. Srybnik, M. A. The relevance of digital transformation in our time / M. A. Srybnik // , 10–11 апреля 2024 года, 2024. – P. 1586-1588.
4. Динамика параметров квазиаттракторов детско-юношеского населения Югры в аспекте возрастных изменений / И. В. Мирошниченко, К. А. Эльман, М. А. Срыбник, О. А. Глазова // Клиническая медицина и фармакология. – 2017. – Т. 3, № 4. – С. 17-21.
5. Сальников, Р. С. Промышленная безопасность в нефтегазовой отрасли / Р. С. Сальников // К вершинам познания : материалы IX Международной научно-практической конференции, Ноябрьск, 16 мая 2019 года. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2019. – С. 135-136.
6. Срыбник, М. А. Актуальность информационных технологий цифровой трансформации / М. А. Срыбник // Молодой учёный : Сборник статей XV Международной научно-практической конференции. В 2-х частях, Пенза, 15 августа 2025 года. Том 15. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2025. – С. 25-28.
7. Срыбник, М. А. Система контроля технологических параметров нефти и газа / М. А. Срыбник // Сборник тезисов VII региональной молодёжной конференции им. В. И. Шпильмана "Проблемы рационального природопользования и история геологического поиска в Западной Сибири", Ханты-Мансийск, 28–29 марта 2019 года. – Ханты-Мансийск: Общество с ограниченной ответственностью «Югорский формат», 2019. – С. 34-36.

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ АНОМАЛЬНОЙ
НЕФТИ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА****С.Ф. Урманчеев, А.Д. Низамова, А.А. Мухутдинова**Институт механики имени Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН,
г. Уфа

Фундаментальные основы теории нефтяных дисперсных систем, включающей идею о сложных структурных единицах, были заложены в работах З.И. Сюняева (1, с. 49-78, с. 145-148; 2, с. 51-53, с. 64-82, с. 120-123) и, в дальнейшем, его коллег и последователей. Представления о нефти, как о дисперсной системе дало возможность не только по-новому взглянуть на традиционные способы её добычи, транспортировки и переработки, но и заложить основы для новых технологий. А технологические процессы во многом зависят от законов, определяющих течение нефти и нефтепродуктов, в которых существенную роль играют реологические свойства жидкостей и их зависимость от температуры.

В работе (3, с. 18-20) была представлена рабочая схема, позволившая перейти от изменения характерного радиуса сложной структурной единицы к зависимости вязкости и сдвигового напряжения от скорости деформации и, таким образом, была теоретически выведена обобщённая модель Бингама - Шведова. Следует отметить, что исследования, проводимые с моделями жидкостей с переменными свойствами, свидетельствуют о большом разнообразии физических эффектов, которые можно обнаружить при учёте неньютоновских свойств жидкостей, а именно, зависимости вязкости от скорости деформаций. К ним, например, можно отнести возможность возникновения колебаний расхода при фильтрации раствора полиакриламида при заданном перепаде давления или колебания касательных напряжений роторного вискозиметра при измерении вязкости тиксотропной жидкости (4, с. 200-204). С другой стороны, существенное влияние на поток оказывает зависимость вязкости жидкости от температуры. Это влияние, в частности, выражается в распределении параметров потока по сечению канала теплообменника, зависимости критического числа Рейнольдса от вида функции вязкости от температуры и зависимости расхода от интенсивности теплообмена. Некоторые жидкости, с которыми приходится иметь дело в химической и нефтяной промышленности, имеют сложное молекулярное строение, особенности трансформации которого с изменением температуры могут привести к немонотонной зависимости вязкости от температуры. В качестве примера можно привести термозависимые потокоотклоняющие реагенты на основе раствора метилцеллюлозы. Среди минералов этим свойством обладает расплав серы, атомы которой в определённом интервале температур способны к образованию полимерных цепочек с соответствующим ростом вязкости, а затем к их разрушению, вследствие чего вязкость снижается.

Течение этих жидкостей в каналах, на стенках которых заданы условия теплообмена, сопровождается распределением вязкости, соответствующим неоднородному температурному полю. Образующаяся высоковязкая зона или вязкий барьер в значительной мере определяет гидравлическое сопротивление потоку. В итоге, совокупность факторов, действующих на поток, может вызвать различного рода динамические режимы течения аномально термовязкой жидкости в канале. Данные по зависимости вязкости от температуры в настоящем исследовании были приведены в работе (5, с. 63-72) для нефти в диапазоне температур кристаллизации, при которых нефтяная дисперсная система представляет собой аномально термовязкую жидкость.

В результате численных исследований было установлено, что учёт немонотонной зависимости вязкости жидкости от температуры в условиях скачкообразного изменения теплообмена привели к периодическому изменению расхода аномальной термовязкой жидкости. Поскольку перепад давления оставался на всём протяжении численного эксперимента постоянным, то изменения расхода были отнесены к категории автоколебаний томсоновского типа (6, с. 7-13).

Список литературы

1. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
3. Гиниятуллин В.М., Теляшев Э.Г., Урманчиев С.Ф. К вопросам о механизме изменения вязкости нефтяных дисперсных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997. № 3. С. 18-20.
4. Мирзаджанзаде А.Х., Хасанов М.М., Бахтизин Р.Н. Моделирование процессов нефтегазодобычи. Нелинейность, неравновесность, неопределенность. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 368 с.
5. Шаммазов А.М., Кутуков С.Е., Арсентьев А.А., Самигуллин Г.Х., Шматков А.А. Комплексное исследование реологических и адгезионных свойств нефтей в диапазоне температур кристаллизации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1998. № 4. С. 63-72.
6. Mukhutdinova A.A., Nizamova A.D., Kireev V.N., Urmancheev S.F. Influence of heat transfer conditions on the flow regimes of an anomalously thermoviscous liquid // Trans. Natl. Acad. Sci. Azerb. Ser. Phys.-Tech. Math. Sci. Mechanics. 2025. V. 45 (7). P. 7-13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

М.С. Сидибе

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Введение: Эмульсии «вода в нефти» (В/Н), представляют собой серьёзную проблему в нефтяной промышленности (1, с.4017-4026; 2, с.6-9). Образование устойчивых водонефтяных эмульсий (ВНЭ) затрудняет транспортировку и подготовку сырой нефти, увеличивает затраты на обработку и может наносить вред окружающей среде (3, с.6523-6543; 4, с.1-3:120-128). Формирование трудноразрушаемых эмульсий происходит за счет образования вокруг глобул воды структурно-механического барьера в результате адсорбции на поверхности раздела фаз природных эмульгаторов, в качестве которых выступают асфальтены, смолы и твердые парафины (5, с.212932; 6, с.793-807). Традиционные методы деэмульсации (термические, химические, электрические) имеют ограничения по эффективности, стоимости и воздействию на окружающую среду.

Целью данной работы является изучение влияния ультразвуковой обработки на стабильность ВНЭ, образованных нефтью Карсовайского месторождения. В задачи исследования входило приготовление 40%-ных водонефтяных эмульсий и их исследование при ультразвуковом воздействии.

Методы: Физико-химические характеристики исследуемой нефти определялись по стандартным методам анализа (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики нефти месторождения Карсовай

Показатели		Значение
Плотность при 20°C, кг/м ³		881
Динамическая вязкость мПа*С		48.3
Фракционный состав	н. к., °С	65
	н.к. - 180	16
	180-300	18
	>300	66
Температура застывания, °С		-17
Содержание серы, %		0.26
Содержание, % масс.	Парафины	5,6
	Смолы	11.5
	Асфальтены	4.7

40%-ные ВНЭ готовились с использованием модельной пластовой воды с минерализацией 250 г/л при механическом перемешивании (1500 об / мин, 10 минут). Ультразвуковая обработка проводилась в специально изготовленной ячейке, позволяющей наблюдать поведение эмульсий под микроскопом.

Результаты: Исследуемая нефть (таблица 1) имеет высокую плотность (881 кг/м^3) и классифицируется как «тяжелая». Значительное доля высококипящих фракций (66% масс.) и высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ (16,2% масс.) определяет ее повышенную вязкость ($48,3 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), что существенно осложняет добычу и транспортировку данной нефти. В то же время входящие в состав нефти природные ПАВ смолы и асфальтены способствуют образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. На рисунке 1 приведена зависимость изменения размера глобул воды в ВНЭ от времени. В контрольном образце (КО) размер глобул мало изменяется во времени, что характеризует устойчивое состояние ВНЭ, стабилизированное за счет полярных компонентов нефти. Анализ состава стабилизационного слоя показал, что он на 98% состоит из асфальтенов. Характерной особенностью асфальтенов стабилизационного слоя является более высокое значение средней молекулярной массы по сравнению с данным показателем для асфальтенов исходной нефти (1104 а.е.м.).

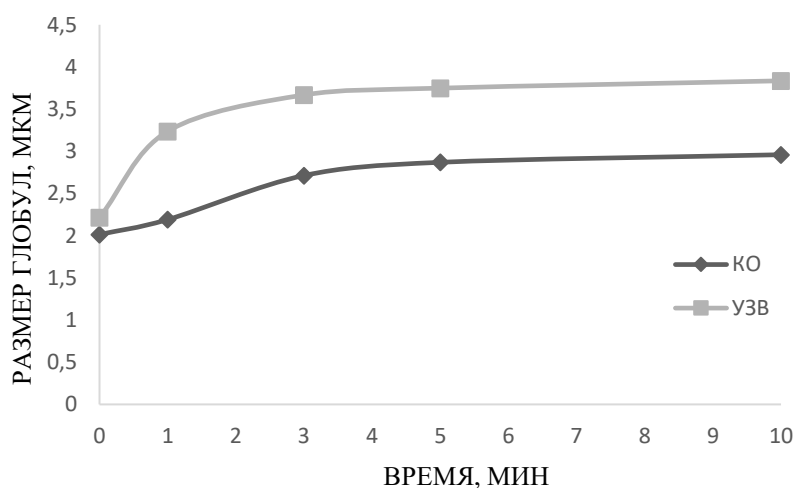


Рисунок 1. Изменение размера глобул во времени в исходной ВНЭ и после УЗВ.

Ультразвуковая обработка приводит к увеличению размера глобул уже после первой минуты воздействия. Дальнейшая обработка не приносит значительных изменений. Наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что микроперемещения, вызванные УЗВ, ослабляют межмолекулярные связи между компонентами, образующими стабилизационный слой. Это приводит к возрастанию среднего размера глобул воды за счет коалесценции и потенциально приближает к состоянию расслоения ВНЭ. Увеличение среднего размера глобул происходит за счет заметного снижения доли мелкодисперсных частиц (до 2 мкм) и возрастания доли глобул с диаметром от 2 до 4 мкм и выше 6 мкм, как это видно из рисунка 2, где показано распределение глобул по фракциям по размеру.

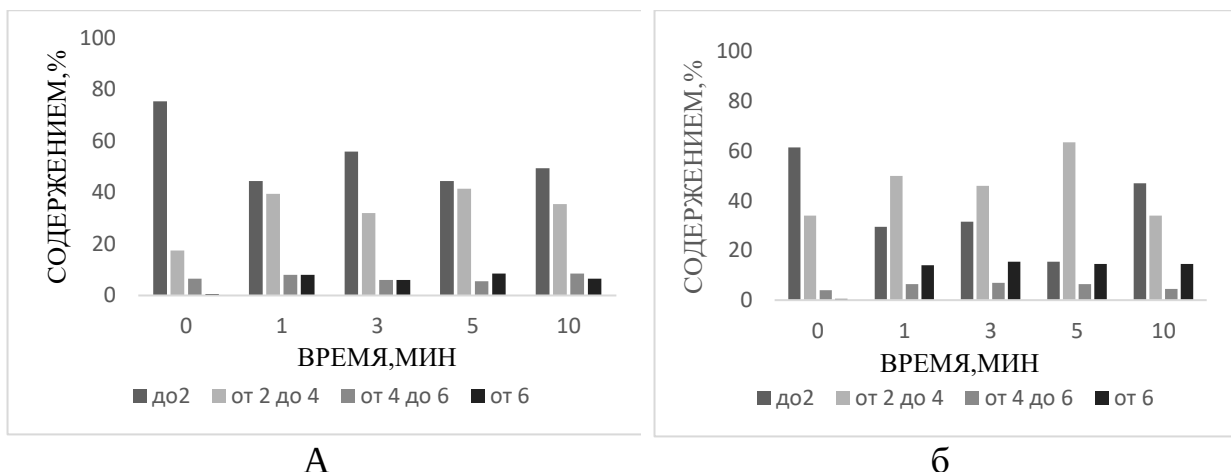


Рисунок 2. Распределение глобул воды по фракциям в зависимости от размера(А) в исходной ВНЭ и после УЗВ(Б).

Заключение: Ультразвуковая обработка является эффективным методом дестабилизации водонефтяных эмульсий и способствует укрупнению глобул воды, что ускоряет разрушение ВНЭ. Её можно интегрировать в существующие технологические цепочки, особенно в сочетании с уменьшенными дозами химических деэмульгаторов.

Список литературы

1. Peter K., Kilpatrick, Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions // Energy and Fuel. 2012. V. 26, №7. P. 4017-4026.
2. Трофимова Е.П., Сорокина Е.С., Паппел К.Х. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. // 2019. № 7. С. 6-9
3. Hui K., Tang J., Lu H., Xi B., Qu C., Li J. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13. №8. P. 6523-6543.
4. Fan Y., Simon S., Sjoblon J., Interfacial Shear rheology of asphaltènes et the oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonioc surfactant. // Colloids Surf APhysico chem Eng Asp.2010. V.366. P. 1-3:120-128.
5. Marcos H. O. and all. Role of asphaltenes and resins at the interface of petroleum emulsions (W/O): A literature review. // Geoenergy Science and Engineering. 2024. V. 239, №8, 212932.
6. Andrew P. S, Nael N.Z., Johan S., Peter K.K., The stability of Water-in-crude oil and model of emulsion. // The canadian journal of chemical engineering. 2008. V. 86 № 5. P.793-807

Научное издание

СЮНЯЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник материалов
II Всероссийской конференции по углеродным материалам

В авторской редакции.
Отпечатано с готового электронного файла.
Тираж 25 экз.
Типография «Знак»
450064, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул. Космонавтов, 3