



- анализ и фазовые равновесия. Пермь : Изд-во Перм. ун-та, 1984. С. 101–111.
2. *Сечной А. И., Гаркушин И. К.*, Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 1999. 166 с.
  3. *Радищев В. П.* Многокомпонентные системы / под ред. Ф. М. Перельман. М. : Изд-во АН СССР, 1947. 846 с.
  4. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / сост. И. К. Гаркушин, М. А. Истомова. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2012. 237 с.
  5. *Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
  6. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А.* Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. III. Двойные системы с общим катионом : справочник. М. : Metallurgia, 1979. С. 78.
  7. *Беляев И. Н.* Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорг. химии. 1961. Т. VI, вып. 5. С. 1178–1188.
  8. *Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г.* Исследование четырехкомпонентной взаимной системы из фторида, бромида, вольфрамата и молибдата лития // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. Т. 4. Волгоград, 2011. С. 93.
  9. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы : справочник. М. : Химия, 1977. С. 294.
  10. *Гаркушин И. К., Радзиховская М. А., Данилушкина Е. Г.* Исследование трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$  // Международный год химии : сб. материалов молодеж. конф. / Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань, 2011. С. 109.
  11. *Мальшева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И.* Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Li}_2\text{K}/\text{F}, \text{MoO}_4$  // Башкир. хим. журн. 2010. Т. 17, № 4. С. 57.
  12. *Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А.* Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрОРАН, 2008. 132 с.
  13. *Оре О.* Теория графов. М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
  14. *Посыпайко В. И., Тарасовичи С. А., Алексеева Е. А. [и др.]*. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М. : Наука, 1984. 216 с.
  15. *Посыпайко В. И.* Методы исследования многокомпонентных систем. М. : Наука, 1978. 255 с.
  16. *Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* Об ионном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва. 1929. Т. LXI, вып. 8. С. 1451–1478.
  17. *Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С.* Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 4. С. 1014–1018.
  18. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара : ПО «САМВЕН», 1996. 270 с.
  19. *Ковба Л. М., Трунов В. К.* Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.

УДК 544.2

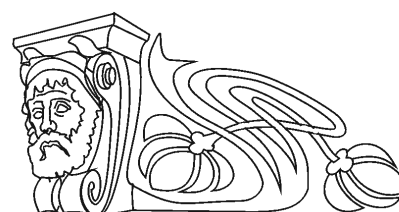
## ВЛИЯНИЕ НЕФТЕШЛАМОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р. И. Кузьмина, И. П. Широков

Саратовский государственный университет  
E-mail: shirokov\_ip@mail.ru

Исследованы элементный и гранулометрический составы твердого остатка нефтешлама, проведено формирование серии тестовых образцов композиционного материала с последующим исследованием их физико-химических и эксплуатационных свойств. Установлено, что характеристики полученного материала позволят использовать его в производстве асфальтобетона для строительства дорог.

**Ключевые слова:** нефтешлам, утилизация, композиционные материалы, асфальтобетон.



## Effect of Oil Sludge Filler on Physico-chemical Properties of the Bituminous Composite Materials

R. I. Kuzmina, I. P. Shirokov

An elemental composition and particle size distribution of the solid residue oil sludge are investigated, and a test samples series of a composite material is performed. The physico-chemical and operational properties of this material are investigated. Found that the characteris-



tics of the resulting material allow to use it in production of bituminous concrete for road construction.

**Key words:** oil sludge, waste recovery, composite materials, bituminous concrete.

По уровню отрицательного воздействия на окружающую среду нефтяная промышленность занимает одно из первых мест среди отраслей экономики. Потери содержащейся в отходах нефти, по экспертным оценкам, составляют примерно 3% от её добычи. При годовой добыче нефти в Российской Федерации 511,4 млн т ежегодный объём образующихся нефтеотходов превышает 5 млн т.

Суммарная площадь загрязнений почв нефтью и нефтепродуктами на территории Российской Федерации составила 71,5 тыс. га, что в 1,6 раза выше показателей 2010 г. (44,7 тыс. га).

Наибольшую опасность для природной среды представляют производственно-технологические отходы бурения, которые накапливаются и хранятся непосредственно на территории буровой. В своем составе они содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами, используемыми для приготовления и обработки буровых растворов, например, полиакриламидом (ПАА), конденсированной сульфитспиртовой бардой (КССБ), карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) [1].

Основными направлениями ликвидации нефтешламозагрязнений являются:

разработка и внедрение современных технологий обезвреживания, переработки и утилизации нефтемаслоотходов, использования продуктов утилизации в экономике регионов;

создание специализированных предприятий (пунктов) по переработке и утилизации нефтемаслоотходов и ликвидации очагов загрязнений.

При добыче, транспортировке и переработке нефти происходит образование и накопление нефтешламов. Нефтешламы представляют собой многокомпонентные агрегативно-устойчивые физико-химические системы (смеси), состоящие из воды, нефтепродуктов и минеральных добавок (глина, оксиды металлов, песок и т.п.) [2]. Главной причиной их образования является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объеме нефтеприемного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями. Шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определённого промежутка времени, поэтому одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам шламов не бывает [3].

Процесс переработки нефтешламов является сложной научно-технической задачей и

осуществляется различными технологическими приемами с применением самого разнообразного оборудования в зависимости от климатических, горно-геологических и почвенных условий, возраста, агрегатного состояния, токсичности, физико-механических характеристик нефтешлама и целей его переработки.

Поскольку характер нефти на каждом месторождении практически уникален, то и технология утилизации нефтешламов должна разрабатываться специально для каждого месторождения. Утилизация отходов нефтедобычи, по сравнению с их размещением в амбарах, снижает удельный ущерб окружающей среде в 64 раза, а по сравнению с размещением на полигонах — в 41,7 раз [4].

При всём многообразии технологий и способов утилизации такого рода отходов существует два принципиально разных направления: а) способы утилизации без предварительного выделения полезных компонентов; б) способы, основанные на использовании отходов как ресурсного потенциала (вторичного сырья) и позволяющие получить ценные нефтепродукты и другие компоненты. В этом случае остаток после извлечения нефтепродуктов рассматривают как условно экологически безвредный, который может быть безопасно использован. Например, нефтешламы могут быть использованы для производства на их основе различных строительных материалов.

Утилизация отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности исключительно актуальна для большинства развитых стран.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальной оценке эффективности методов получения битумных композиционных материалов с нефтешламом в качестве наполнителя. В ходе работы проводилось формирование серии тестовых образцов композита и оценивался ряд физико-химических характеристик полученного материала.

### Материалы и методы

В качестве наполнителя для композиционного материала использовался шлам карбонатного бурового раствора. Для определения элементного состава образцов твердого остатка шлама применялся метод рентгеновского флуоресцентного анализа.

Исследованы две серии опытных образцов, отличающихся температурой предварительной термической обработки наполнителя при температурах 260 °С (образец 1) и 340 °С (образец 2), с содержанием шлама, % мас.: 1, 3, 5, 10, и контрольный образец, не содержащий наполнитель.



Предварительно высушенный при  $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов нефтешлам измельчен в тонкодисперсный порошок (размер частиц в диапазоне 1,5–4 мкм, по данным гранулометрического анализа; удельная площадь поверхности частиц 1,64–3,80 м<sup>2</sup>/г) с целью введения в битумную матрицу.

Для компаундирования твердого остатка нефтешлама использован нефтяной вязкий дорожный битум, изготовленный в соответствии с ГОСТ 22245-90, который доведен до вязко-пластичного состояния при температуре 170 °С.

Шлам в количестве, % мас.: 1, 3, 5, 10 введен равномерно в образцы битума с последующим выдерживанием их при температуре размягчения матрицы 170 °С и длительным перемешиванием для достижения большей однородности распределения наполнителя. Из размягченной смеси для каждой концентрации сформированы образцы цилиндрической формы ( $D_{\text{осн}} = 10\text{ мм}$ ,  $L = 50\text{--}60\text{ мм}$ ), в дальнейшем предназначенные для испытаний эксплуатационных свойств материала.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что дорожные асфальтобетонные покрытия содержат минеральные вещества, поэтому было исследовано влияние содержания шламового наполнителя в битумном композиционном материале на его эксплуатационные свойства, в том числе морозостойкость и водопоглощение.

Полученные образцы испытаны согласно методике ОКСТУ 5879.

Обводненные образцы претерпели изменение массы в среднем порядка 0,15% мас., что свидетельствует об их низкой пористости и высокой устойчивости к пребыванию в водной среде вне зависимости от концентрации наполнителя (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные значения водопоглощения сухих образцов  $W_m(\text{сух.})$  и обводненных –  $W_m(\text{обв.})$

Образец	Массовая доля наполнителя, % мас.	$W_m(\text{сух.})$	$W_m(\text{обв.})$
–	0	0,3592	0,1173
1	1	0,0000	0,1541
	3	0,0071	0,1851
	5	0,0519	0,1149
	10	0,0246	0,1366
2	1	0,0274	0,1718
	3	0,0042	0,1511
	5	0,0385	0,1704
	10	0,0174	0,1716

В ходе испытаний при  $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$  после цикла заморозки и последующей разморозки образцов до комнатной температуры не зафиксировано их растрескивания, что может характеризовать полученный композиционный материал как морозостойкий.

Важными характеристиками минеральных смесей для определения направлений их использования являются пористость, удельная поверхность и гранулометрический состав. Эти физико-химические свойства минеральных смесей были исследованы по методу низкотемпературной адсорбции азота (пористость) и дифракции лазерного луча твердыми частицами (гранулометрический состав).

Гранулометрический анализ образца твердого остатка обжига бурового шлама при 260 °С (образец 1) показал преимущественное содержание частиц размером 2,4–6,7 мкм. Частицы других размеров представлены в незначительном количестве (рис. 1).



Рис. 1. Количественное распределение частиц образца 1 по размерам, мкм



В образце 2, полученном в промышленной установке, в основном содержатся частицы размера 0,6–2,9 мкм, т.е. повышение температуры обжига нефтешлама и осуществление процесса

в два этапа с использованием на второй стадии вращающейся печи способствуют уменьшению размера частиц полученного минерального остатка (рис. 2).

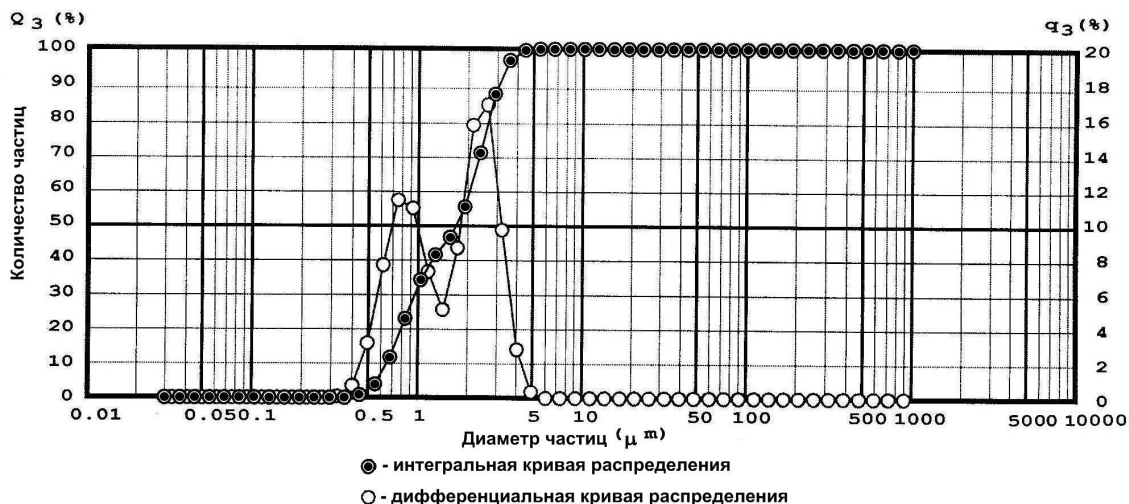


Рис. 2. Количественное распределение частиц образца 2 по размерам, мкм

Сводные данные о распределении частиц твердого остатка бурового шлама представлены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение частиц по размеру в образцах 1 и 2

Размер частиц, мкм	Содержание частиц, % от общего количества
Образец 1	
0,554–1,0350	18,50
1,275–1,933	8,20
2,381–3,611	24,60
4,447–6,746	28,80
8,308–12,601	15,10
Образец 2	
0,554–0,840	21,3
1,1,035–1,933	21,8
2,381	15,6
2,936	16,8
3,611–4,447	12,3

Результаты проведенных исследований адсорбционно-десорбционных свойств азота на поверхности остатка термообработки бурового шлама в производственных условиях при температуре до 260 °С показали, что удельная площадь поверхности составляет 7,3 м<sup>2</sup>/г. Для измерения площади поверхности частиц твердого остатка бурового шлама использовался метод Brunauer-Emmet-Teller (BET), а распределения пор по размерам – метод Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (рис. 3, 4).

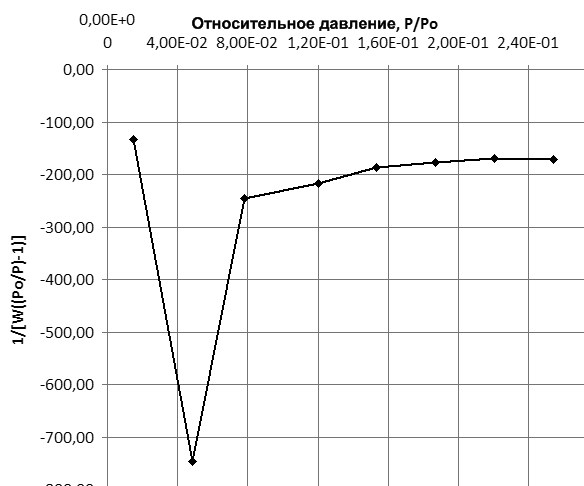


Рис. 3. Распределение пор твердого остатка БШ (метод BET)

Суммарные данные ВЖ: удельная площадь поверхности – 3,8 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,017 см<sup>3</sup>/г; средний радиус пор – 36,1 Å. Оценка распределения пор по радиусам показала, что 45% – поры радиусом более 100 Å (табл. 3).

Таблица 3

Количественное распределение пор по радиусу

Радиус пор, Å	Объемная доля, %
15–20	1,21
20–30	1,24
30–50	19,93
50–100	32,08
>100	45,53

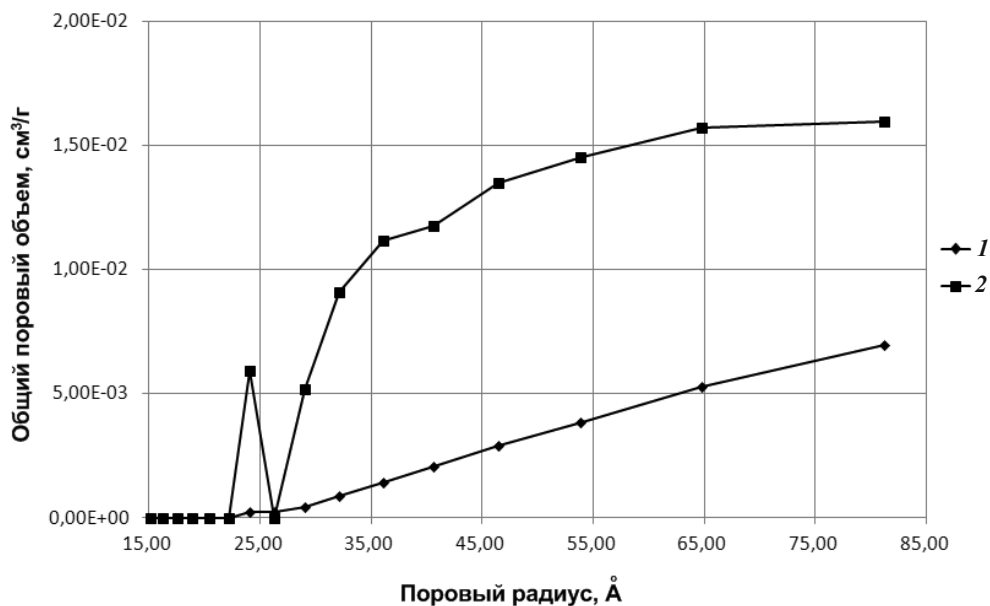


Рис. 4. Зависимость относительного объема пор от их радиуса (метод ВДН): 1 – поровый объем, 2 – зависимость изменения объема пор от величины их радиуса

Все образцы представляют собой крупнопористые объекты с удельной поверхностью 2–8 м<sup>2</sup>/г. Доля мелких пор невелика. Объем пор с диаметром от 20 до 500 Å составляет лишь 0,005 см<sup>3</sup>/г.

Для испытания принята асфальтобетонная смесь типа 2 (наиболее распространённый тип смесей, применяемых в Саратовской области), состоящая из щебень-известковый фракции 5–10 мм марки 600; песок речной мелкий с модулем крупности  $M_k = 1,3$ ; битум нефтяной дорожный БНД 60/90. Использовались два типа наполнителя асфальтобетонной смеси следующего состава, % об.: щебень – 40, песок – 50, минеральный компонент – 10, битум – 6. В первом случае минеральным компонентом являлся порошок из высевок извести нового щебня, во втором – исследуемый твердый остаток нефтешлама.

Из асфальтобетонных смесей по методике испытаний материалов, изложенной в ГОСТ 12801-98, формовались и испытывались на прочность на сжатие при температуре +20 °С образцы горячего асфальтобетона высотой и диаметром 5 мм.

По значению показателя прочности на сжатие по ГОСТ 9128-97 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон» асфальтобетон с твердым остатком нефтешлама соответствует асфальтобетону II марки для IV и V дорожно-климатических зон (табл. 4). Есть основания предполагать, что твердый остаток нефтешлама может быть использован в смесях типов 1 и 2, которые соответствуют I марке на асфальтобетон.

Таблица 4

Значения показателя прочности на сжатие стандартного образца и образца, содержащего нефтешлам, МПа

Образец смеси			
	1		2
$R_{сж1}$	4,7	$R_{сж1}$	4,1
$R_{сж2}$	4,5	$R_{сж2}$	4,1
Среднее	4,6	Среднее	4,1

### Заключение

Проведенные нами исследования позволили определить компонентный состав карбонатного шлама бурового раствора на нефтяной основе, были установлены его физико-химические характеристики и определены направления его переработки.

Разработана технология термической деструкции твердого остатка нефтешлама при температуре до 340 °С и применение полученного твердого остатка обжига в качестве минерального компонента асфальтобетонной композиции.

Показано, что повышение температуры обжига нефтешлама и осуществление процесса в два этапа с использованием на второй стадии вращающейся печи способствует уменьшению размера частиц полученного минерального остатка.

Таким образом, выявленные свойства термического остатка нефтяного шлама бурового раствора позволяет использовать его в производстве асфальтобетона для строительства дорог.



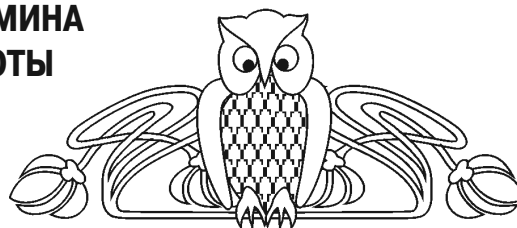
### Список литературы

1. Пат. 2093478 Российская Федерация; опубл. 20.10.1997. – 282 с. Способ очистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и полимерных добавок в буровой раствор / Ягафарова Г. Г., Мавлютов М. Р., Барахнина В. Б. и др. 282 с.
2. Владимирова В. С., Корсун Д. С., Карпухин И. А., Мойзис С. Е. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа // Экология производства. 2007. № 2. С. 1–4.
3. Бурлака И. В., Бурлака Н. В., Бурлака В. А., Клементьев И. М., Рыбкин Д. М. Обезвреживание нефтешламов и замазученных грунтов – существенное снижение экологической нагрузки на окружающую среду // ЭКП: Экология и промышленность России. 2008. № 9. С. 34–37.
4. Фаизов К. Ш., Джусупбеков У. Ж., Абиева Л. К., Раимжанова М. М., Назаров Е. А. О реабилитации нефтезагрязненных почв // Нефть и газ. 2003. № 2. С. 119–126.

УДК 544.431.5, 541.124

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ БУТИЛМЕТИЛАМИНА ХЛОРАНГИДРИДОМ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРИДА ЛИТИЯ

С. П. Алтухов, И. А. Нельга, И. В. Медвецкий,  
С. А. Комиссаренко, А. М. Апаркин, Е. Б. Белоусов



Федеральное государственное казённое учреждение  
«33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации  
E-mail: asp356@hotmail.ru

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование механизма реакции ацилирования бутилметиламина хлорангидридом пропионовой кислоты в присутствии гидрида лития. Проведена оценка двух основных направлений ацилирования бутилметиламина. Рассчитаны в программе PRIRODA методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE и базисе L1 предреакционные комплексы, переходные состояния и продукты реакции. Вычислены энергии активации реакций.

**Ключевые слова:** ацилирование аминов, бутилметиламин, пропионил хлорид, гидрид лития, N,N-бутилметиламид пропионовой кислоты, механизм реакции, квантово-химическое исследование, DFT, PBE L1, PRIRODA.

### Quantum-chemical Research of the Mechanism of Reaction of an Acylating Butylmethylamine by Propionyl Chloride in the Presence of Lithium Hydride

S. P. Altukhov, I. A. Nelga, I. V. Medvetsky,  
S. A. Komissarenko, A. M. Aparkin, E. B. Belousov

In this paper is presented quantum-chemical research of the mechanism of reaction of an acylating butylmethylamine by propionyl chloride in the presence of lithium hydride. The estimate of two basic synthetic paths of an acylating butylmethylamine is made. Prereactionary complexes, transient states and reaction products are computed in program PRIRODA by a density functional theory (DFT) in approximation PBE and basis L1. Activation energies of reactions are computed.

**Key words:** acylating of amines, butylmethylamine, propionyl chloride, lithium hydride, N-butyl-N-methyl-propionamide, the reaction mechanism, quantum-chemical research, DFT, PBE L1, PRIRODA.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований в области квантовой химии, которые были начаты в 33 ЦНИИИ МО РФ под руководством доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Российской Федерации, действительного члена Академии военных наук Юрия Дмитриевича Марковича (1948–2012 гг.).

Реакция ацилирования аминов находит широкое применение в органическом синтезе, и в частности в фармацевтическом производстве. Например, при получении рентгеноконтрастных препаратов «Трийотраст» и «Билигност», противосудорожных препаратов «Фенакон» и «Хлоракон», антибиотиков «Левомецитин» и «Сульфацил растворимый», а также многих других [1].

Несмотря на широкое использование, существующие методы ацилирования аминов обладают рядом недостатков.

Известно, что взаимодействие аминов с хлорангидридами карбоновых кислот в инертных растворителях при отсутствии акцептора выделяющегося хлороводорода протекает на 50%. При этом введение в реакционную среду третичных аминов в качестве акцепторов хлороводорода не всегда оправданно ввиду возможности образования высокорекционноспособных кетенов и