

АЗƏРБАЙЧАН ССР ƏЛМЛƏР АКАДЕМИЯСЫНЫН

ХƏБƏРЛƏРИ

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ФИЗИКА-ТЕХНИКА ВƏ КИМЯ ƏЛМЛƏРИ СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1

1958

---

АЗƏРБАЙЧАН ССР ƏА НƏШРИЙАТЫ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО АН АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
БАКЫ – БАКУ



М. Л. РАСУЛОВ

## ВЫЧЕТНОЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ КРАЕВЫХ И СМЕШАННЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

### § 3. Приложение<sup>1</sup>

#### 1. Задачи подземной гидромеханики

В связи с исследованием гидродинамических параметров пласта, в подземной гидромеханике возникает смешанная задача для уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + v^2 a(z) \frac{\partial u}{\partial t} = v^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + v^2 b(z) \frac{\partial u}{\partial z} \quad (3,1)$$

при краевых условиях

$$\frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=a} + \alpha(z) \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{r=a} = 0, \quad u(b, z, t) = \beta(z), \quad (3,2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0 \quad (3,3)$$

и начальных условиях

$$u(r, z, 0) = \varphi_0(r, z), \quad \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{t=0} = \varphi_1(r, z), \quad (3,4)$$

если учесть силу инерции жидкости.

Если не учитывать силу инерции жидкости, то приходим к смешанной задаче для уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = X(z) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + c(z)u, \quad (3,5)$$

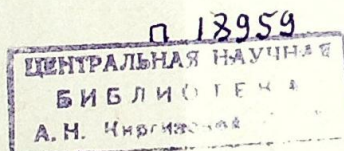
при краевых условиях (3,2), (3,3) и начальных условиях

$$u(r, z, 0) = \varphi_0(r, z), \quad (3,6)$$

где  $u$  — давление в точке  $(r, z)$  в момент  $t$ ,

$$v — \text{скорость звука, } a(a) = \frac{m \cdot \mu}{\kappa K}, \quad b(z) = \frac{\mu}{\kappa} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\kappa}{\mu} \right),$$

<sup>1</sup> Первые два параграфа данной работы помещены в „Изв. АН Азерб. ССР“, №12, 1957, стр. 3—16.



РЕДАКЦИЯ БЕЙ'ЭТИ: З. Н. Халилов (редактор), Б. Б. Абдуллаев,  
Э. Б. Әлиев, С. Ч. Мешдиев, А. Ә. Әфәндизадә, Б. Х. Әфәндиєв  
(редактор мұавини)

Чапа имзаланмыш 10/III 1958-чи ил. Кағыз форматы 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Кағыз вәрәги 5,25. Чап вәрәги 14,38. Нөс.-нәшр. вәрәги 13,27.  
ФГ 11650. Сифариш 615. Тиражи 600.

Азәрбайжан ССР Мәдәнийәт Назирлиинин „Гызыл Шәрг“ мәтбәәси.  
Бақы, Һәзи Асланов күчәси, 80.



$\alpha(z) = \frac{f_k \cdot \mu}{2\pi a h \gamma_0 \kappa}$ ,  $h$  — мощность пласта,  $f_k$  — площадь кольцевого сечения скважины между обсадными и подземными трубами,

$$X(z) = \frac{\kappa K_{\text{ж}} K_c}{\mu(m_0 K_c + K_{\text{ж}})},$$

$c(z) = \frac{K_c K_{\text{ж}}}{m_0 K_c + K_{\text{ж}}} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\kappa}{\mu} \right)$ ;  $m$ ,  $\kappa$ ,  $K_c$ ,  $m_0$  — физические величины

характеризующие фильтрационные свойства пласта,  $K_{\text{ж}}$ ,  $\mu$  — характеризуют физические свойства жидкости.

Предполагается, что начало координат помещено в центре нижнего основания круглого пласта радиуса  $b$ , ось  $z$  направлена вертикально, однородность пласта меняется только по направлению оси  $z$ .

Функции  $a(z)$ ,  $b(z)$ ,  $\alpha(z)$ ,  $\beta(z)$ ,  $X(z)$ ,  $c(z)$ ,  $\varphi_i(r, z)$  ( $i=0,1$ ) будем полагать достаточно гладкими при  $a \leq r \leq b$ ,  $0 \leq z \leq h$ .

Задача, подобная задаче (3,5), (3,2), (3,3), для плоского случая однородного пласта ставится и решается в книге И. А. Чарного [3] (см. гл. VII).

Задача (3,1) — (3,4). Займемся решением задачи (3,1) — (3,4) причем сначала дадим формулу, представляющую решение этой задачи для однородного пласта, что означает постоянства  $a(z)$ ,  $\alpha(z)$  и  $b(z)=0$ . Тогда уравнение (3,1) примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + v^2 a \frac{\partial u}{\partial t} = v^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right). \quad (3,1')$$

Очевидно, если  $u_1(r, z)$  есть решение этого уравнения не зависящее от  $t$  и удовлетворяющее условиям (3,2) — (3,3), то путем замены  $u - u_1 = v$  задачу (3,1), (3,2) — (3,4) можно привести к такой же задаче при одновременных краевых условиях, соответствующих условиям (3,2), (3,3). Поэтому без ограничения общности в дальнейшем будем полагать  $\beta(z)=0$ .

Обозначим через  $G(z, \xi, \lambda)$  функцию Грина задачи

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} - \lambda^2 Z(z) = f(z), \quad (3,7)$$

$$Z'(0) = Z'(h) = 0.$$

Пусть  $C_\kappa$  есть замкнутый контур  $\lambda$  плоскости, окружающий только один полюс  $\lambda_\kappa$  функции  $G(z, \xi, \lambda)$ . Нетрудно убедиться в том, что

$$G(z, \xi, \lambda) = g(z, \xi, \lambda) - \frac{ch\lambda(z-h)ch\lambda\xi + ch\lambda zch(\lambda)(\xi-h)}{2\lambda sh\lambda h}, \quad (3,8)$$

где

$$g(z, \xi, \lambda) = \begin{cases} -\frac{1}{2\lambda} sh\lambda(\xi-z) & \text{при } 0 \leq \xi \leq z \\ \frac{1}{2\lambda} sh\lambda(\xi-z) & \text{при } z \leq \xi \leq h \end{cases}$$

Как видно из (3,8), полюсы  $G(z, \xi, \lambda)$  суть

$$\lambda_\kappa = \frac{\kappa\pi}{h} \sqrt{-1} (\kappa=0, +1, +2, \dots).$$

Далее легко заметить, что  $\lambda_0=0$  является полюсом второй кратности, а все остальные полюсы  $\lambda_\kappa (\kappa=+1, +2, \dots)$  простые.

Обозначим через

$$F_\kappa^{(j)}(z) = G_{\kappa j}(F) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}c_\kappa} \int_0^h \lambda^{2j+1} d\lambda \int_0^h G(z, \xi, \lambda) F(\xi) d\xi.$$

Пусть задача (3,1'), (3,2), (3,3), (3,4) имеет достаточно гладкое решение  $u(r, z, t)$ . Тогда применением оператора  $G_{\kappa j}$  к обеим частям (3,1'), (3,2), (3,4) придем к тождествам

$$\frac{\partial^2 u_\kappa^{(j)}}{\partial t^2} + v^2 a \frac{\partial u_\kappa^{(j)}}{\partial t} = v^2 \left( \frac{\partial^2 u_\kappa^{(j)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\kappa^{(j)}}{\partial r} + U_\kappa^{(j+1)} \right), \quad (3,9)$$

$$\frac{\partial u_\kappa^{(j)}}{\partial r} \Big|_{r=a} + \alpha \frac{\partial u_\kappa^{(j)}}{\partial t} \Big|_{r=a} = 0, \quad u_\kappa^{(j)}(b, z, t) = 0 \quad (3,10)$$

$$u_\kappa^{(j)}(r, z, 0) = \varphi_{0\kappa}^{(j)}(r, z), \quad \frac{\partial u_\kappa^{(j)}}{\partial t} \Big|_{t=0} = \varphi_{1\kappa}^{(j)}(r, z), \quad (3,11)$$

причем в (3,9) — (3,11)  $j=0$  для  $\lambda_\kappa \neq 0$ ,  $j=0,1$  для  $\lambda_0=0$ . В силу того, что  $\lambda_0=0$  является полюсом второй кратности, имеем

$$u_0^{(1)} = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}c_0} \int_0^h \lambda^3 d\lambda \int_0^h G(z, \xi, \lambda) u(r, \xi, t) d\xi = 0, \quad U_0^{(2)} = 0. \quad \text{Следовательно,}$$

на (3,9) — (3,11) имеем

$$\frac{\partial^2 u_0^{(0)}}{\partial t^2} + v^2 a \frac{\partial u_0^{(0)}}{\partial t} = v^2 \left( \frac{\partial^2 u_0^{(0)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_0^{(0)}}{\partial r} \right), \quad (3,12)$$

$$\frac{\partial u_0^{(0)}}{\partial r} \Big|_{r=a} + \alpha \frac{\partial u_0^{(0)}}{\partial t} \Big|_{r=a} = 0, \quad u_0^{(0)}(b, z, t) = 0, \quad (3,13)$$

$$u_0^{(0)}(r, z, 0) = \varphi_{00}^{(0)}(r, z), \quad \frac{\partial u_0^{(0)}}{\partial t} \Big|_{t=0} = \varphi_{10}^{(0)}(r, z). \quad (3,14)$$

Для полюса  $\lambda_\kappa \neq 0$  имеем  $u_\kappa^{(1)} = \lambda_\kappa^2 u_\kappa^{(0)}$ . Постановка в (3,9) — (3,11) дает

$$\frac{\partial^2 u_\kappa^{(0)}}{\partial t^2} + v^2 a \frac{\partial u_\kappa^{(0)}}{\partial t} = v^2 \left( \frac{\partial^2 u_\kappa^{(0)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\kappa^{(0)}}{\partial r} + \lambda_\kappa^2 u_\kappa^{(0)} \right), \quad (3,15)$$

$$\frac{\partial u_\kappa^{(0)}}{\partial r} \Big|_{r=a} + \alpha \frac{\partial u_\kappa^{(0)}}{\partial t} \Big|_{r=a} = 0, \quad u_\kappa^{(0)}(b, z, t) = 0, \quad (3,16)$$

$$u_\kappa^{(0)}(r, z, 0) = \varphi_{0\kappa}^{(0)}(r, z), \quad \frac{\partial u_\kappa^{(0)}}{\partial t} \Big|_{t=0} = \varphi_{1\kappa}^{(0)}(r, z). \quad (3,17)$$

В силу (3,12) — (3,14), (3,15) — (3,17) можем полагать  $\kappa=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ .

Таким образом в силу достаточной гладкости  $u(r, z, t)$ ,  $u_\kappa^{(0)}(r, z, t)$  ( $\kappa=0, \pm 1, \dots$ ) оказывается достаточно гладким решением задачи (3,15) — (3,17), соответствующим достаточно гладким  $\varphi_{i\kappa}^{(0)}(r, z)$  ( $i=0,1$ ).

Составим спектральную задачу, соответствующую задаче (3,15) — (3,17). Для этой задачи  $p=2$ ,  $q=2$ ,  $m=1$  и поэтому имеем:

$$v^2 \left\{ y_\kappa'' + \frac{1}{r} y_\kappa' + \lambda_\kappa^2 y_\kappa \right\} - (\mu^2 + a v^2 \mu) y_\kappa = f(r), \quad (3,18)$$

$$y_\kappa'(a) + \alpha \mu y_\kappa(a) = 0, \quad y_\kappa(b) = 0. \quad (3,19)$$

Задача (3,18), (3,19) удовлетворяет всем условиям теоремы 1, если положить  $\varphi_0(b, z)=0$ . Следовательно, всякая достаточно гладкая функция от  $r$  может быть разложена в ряд по главным функциям задачи



(3,18)–(3,19). Тогда на основании теоремы  $2u_k^{(0)}(r, z, t)$  может быть представлена формулой

$$u_k^{(0)}(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{s \in I_{sk}} \int_a^b e^{\mu t} d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k) \{ \mu \varphi_0(\rho, z) + \varphi_{1k}(\rho, z) + \nu^2 a \varphi_{0k}(\rho, z) \} d\rho, \quad (3,20)$$

где  $I_{sk}$  — замкнутый контур  $\mu$  плоскости, окружающий только один полюс  $\mu_s$  функции Грина  $G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k)$  спектральной задачи (3,18)–(3,19), и сумма по  $s$  распространена на все полюсы этой функции.

Согласно единственности решения задачи (3,1'), (3,2)–(3,4) по формуле

$$u(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{s \in I_{sk}} \int_a^b e^{\mu t} d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k) \{ \mu \varphi_0(\rho, z) + \varphi_{1k}(\rho, z) + \nu^2 a \varphi_{0k}(\rho, z) \} d\rho, \quad (3,2)$$

$$\text{где } \varphi_{i0}(\rho, z) = \frac{1}{h} \int_0^h \varphi_i(\rho, \xi) d\xi \quad (i=0,1),$$

$$\varphi_{ik}(\rho, z) = \frac{2}{h} \cos \frac{\kappa \pi}{h} z \int_0^h \varphi_i(\rho, \xi) \cos \frac{\kappa \pi}{h} \xi d\xi \quad (\kappa = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Таким образом доказана Теорема 6. Если задача (3,1'), (3,2)–(3,4) имеет достаточно гладкое решение  $u(r, z, t)$  при достаточно гладких  $\varphi_i(r, z)$  ( $i=0,1$ ) таких что  $\varphi_0(b, z)=0$ , то оно представимо формулой (3,21).

Заметим, что в силу ортогональности функций

$$\frac{1}{\sqrt{h}}, \sqrt{\frac{2}{h}} \cos \frac{\pi}{h} z, \dots, \sqrt{\frac{2}{h}} \cos \frac{\kappa \pi}{h} z, \dots \text{ на}$$

интервале  $[0, h]$ , для задачи (3,1), (3,2)–(3,4) разделение переменного  $z$  могло бы быть произведено обычным разложением  $u(r, z, t)$  в ряд Фурье по этим функциям.

Теперь рассмотрим случай неоднородного пласта, приводящей к задаче (3,1)–(3,4). Пусть теперь  $c_k$  есть замкнутый контур, окружающий только один полюс  $\lambda_k$  функции Грина  $G(z, r, \rho, \xi, \lambda)$  спектральной задачи

$$\nu^2 \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \nu^2 b(z) \frac{\partial v}{\partial z} - (\lambda^2 + \lambda \nu^2 a(z)) v = \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(r, z) + \nu^2 a(z) \varphi_0(r, z), \quad (3,22)$$

$$\frac{dv}{dz} \Big|_{r=a} + \lambda a(z) v(a, z) = 0, \quad v(b, z) = 0, \quad (3,23)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0, \quad (3,24)$$

соответствующей задаче (3,1)–(3,4) ( $p=q=2, m=1$ ).

Решение задачи (3,1)–(3,4) дадим в предположении справедливости формулы

$$-\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{k \in C_k} \int_a^b d\lambda \int_0^h d\rho \int_a^b G(r, z, \rho, \xi, \lambda) \Phi(\rho, \xi) d\xi = \begin{cases} 0 & \text{если } s=0 \\ \Phi(r, z) & \text{при } s=L \end{cases} \quad (3,25)$$

для функций  $\Phi(r, z)$ , достаточно гладких при  $a \leq r \leq b, 0 \leq z \leq h$ .

Итак, на основании теоремы 2, если формула (3,25) справедлива для достаточно гладких функций  $\Phi(r, z)$ , то достаточно гладкое решение  $u(r, z, t)$  при  $a \leq r \leq b, 0 \leq z \leq h, 0 \leq t \leq T$  задачи (3,1)–(3,4) может быть представлено формулой

$$u(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{k \in C_k} e^{\lambda t} d\rho \int_0^h d\rho \int_a^b G(r, z, \rho, \xi, \lambda) \left\{ \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(\rho, \xi) + \nu^2 a(\xi) \varphi_0(\rho, \xi) \right\} d\xi. \quad (3,26)$$

Таким образом, фактическое построение решения  $u(r, z, t)$  сводится к построению функции Грина  $G(r, z, \rho, \xi, \lambda)$  спектральной задачи (3,22)–(3,24).

Покажем, что при постоянном  $a(z)=a$  методом параграфа 2 настоящей статьи можно построить функцию  $C(z, r, \rho, \xi, \lambda)$ . Для этого займемся решением задачи (3,22)–(3,24).

Пусть  $G_1(r, \rho, \mu, \lambda)$  есть функция Грина задачи

$$y'' + \frac{1}{r} y' - \mu^2 y = f(r), \quad (3,27)$$

$$y'(a) + \lambda a y(a) = 0, \quad y(b) = 0. \quad (3,28)$$

В предложении возможности разложимости достаточно гладких функций  $f(r)$  на  $[a, b]$ , в ряд по главным функциям задачи (3,27)–(3,28), решение  $v(r, z, \lambda)$  задачи (3,22)–(3,24) будем искать в виде;

$$v(r, z, \lambda) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{s \in I_s} \int_a^b \mu d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda) v_1(z, \rho, \mu, \lambda) d\rho \quad (3,29)$$

где  $I_s$  — замкнутый контур  $\mu$  плоскости, окружающий только один полюс  $\mu_s$  функции  $G_1$ , и сумма по  $s$  распространена на все полюсы этой функции. Тогда повторением рассуждений § 2 для  $v_1$  получаем

$$\nu^2 \frac{d^2 v_1}{dz^2} + \mu^2 v_1 + \nu^2 b(z) \frac{\partial v_1}{\partial z} - (\lambda^2 + \nu^2 a(z)) v_1 = \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(\rho, z) + \nu^2 a(z) \varphi_0(\rho, z), \quad (3,30)$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial v_1}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0. \quad (3,31)$$

Пусть  $G_2(z, \xi, \lambda, \mu)$  есть функция Грина задачи (3,30)–(3,31). Тогда получаем

$$v_1(z, \rho, \mu, \lambda) = \int_0^h G_2(z, \xi, \lambda, \mu) \left\{ \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(\rho, \xi) + \nu^2 a(\xi) \varphi_0(\rho, \xi) \right\} d\xi.$$

Подставка в (3,29) дает

$$v(r, z, \lambda) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{s \in I_s} \int_a^b \mu d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda) d\rho \int_0^h G_2(z, \xi, \lambda, \mu) \cdot \left\{ \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(\rho, \xi) + \nu^2 a(\xi) \varphi_0(\rho, \xi) \right\} d\xi = \int_a^b d\rho \int_0^h d\xi \left\{ -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{s \in I_s} \int_a^b \mu d\mu G_1(r, \rho, \mu, \lambda) G_2(z, \xi, \lambda, \mu) \left\{ \sum_{i=0}^1 \lambda^{1-i} \varphi_i(\rho, \xi) + \nu^2 a(\xi) \varphi_0(\rho, \xi) \right\} \right. \quad (3,32)$$



Из (3,32) получаем:

$$G(r, z, \rho, \xi, \lambda) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_s \int_{\lambda_{sk}} \mu d\mu G_1(r, \rho, \mu, \lambda) G_2(z, \xi, \lambda, \mu). \quad (3,33)$$

Таким образом, функция Грина спектральной задачи (3,22) — (3,24) фактически построена и постановка (3,33) в (3,26) дает нам явное представление решения  $u(r, z, t)$  задачи (3,1) — (3,4) при постоянном  $\alpha(z)$ .

Задача (3,5), (3,2), (3,3), (3,6). Ввиду того, что для этой задачи  $p=m=2$ ,  $q=1$  и в граничных условиях (3,2) имеется производная по  $t$  первого порядка, решение этой задачи не укладывается в схему первого параграфа, т. е. не все условия теоремы 2 выполняются. По этой причине на решение этой задачи пришлось останавливаться особо.

Как и при решении предыдущей задачи, формулу, представляющую решение этой задачи, сначала дадим для однородного пласта, что означает постоянство  $\alpha(z)=\alpha$ ,  $\alpha(z)=\alpha$  и  $c(z)=0$ . В этом случае уравнение (3,5) принимает вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right). \quad (3,5')$$

Если задача (3,5'), (3,2) — (3,6) имеет достаточно гладкое решение  $u(r, z, t)$ , то применением оператора  $G_{kj}$  к обеим частям (3,5'), (3,2), (3,6) придем к тождествам

$$\frac{du_k^{(0)}}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 u_k^{(0)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_k^{(0)}}{\partial r} + \lambda_k^2 u_k^{(0)} \right), \quad (3,9')$$

при краевых условиях (3,16) и начальном условии

$$u_k^{(0)}(r, z, 0) = \varphi_{0k}^{(0)}(r, z), \quad (3,17')$$

причем  $\kappa=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Пусть  $l_{sk}$  есть замкнутый контур  $\mu$  плоскости, окружающий только один полюс  $\mu_s$  функции Грина  $G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k)$  спектральной задачи

$$\alpha \left\{ y_k' + \frac{1}{r} y_k' + \lambda_k^2 y_k \right\} - \mu^2 y_k = \varphi_{0k}^{(0)}(z, r), \quad (3,18')$$

$$y_k'(a) + \alpha \mu^2 y_k(a) = 0, \quad y_k(b) = 0, \quad (3,19')$$

соответствующей задаче (3,9'), (3,16) — (3,17'). Простым повторением схемы статьи [1] можно доказать, что при  $\alpha < 0$  задача (3,9'), (3,16) — (3,17') имеет решение  $u_k^{(0)}(r, z, t)$ , представимое формулой

$$u_k^{(0)}(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{s \in \lambda_{sk}} \int_{\lambda_{sk}} e^{\mu^2 t} d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k) \varphi_0^{(0)}(\rho, z) d\rho, \quad (3,20')$$

где сумма по  $s$  распространена на все полюсы функции  $G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k)$ . Теперь может быть легко доказана

Теорема 7. Если задача (3,5), (3,2) — (3,3), (3,6) имеет решение  $u(r, z, t)$ , допускающее разложение  $u(r, z, t) = \sum_{\kappa=-\infty}^{\infty} u_k^{(0)}(r, z, t)$ , то оно представимо формулой

$$u(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{\kappa=-\infty}^{\infty} \sum_{s \in \lambda_{sk}} \int_{\lambda_{sk}} e^{\mu^2 t} d\mu \int_a^b G_1(r, \rho, \mu, \lambda_k) \varphi_{0k}^{(0)}(\rho, z) d\rho, \quad (3,21')$$

$$\text{где } \varphi_{0k}(\rho, z) = \frac{1}{h} \int_0^h \varphi_0(\rho, \xi) d\xi,$$

$$\varphi_{0k}(\rho, z) = \frac{2}{h} \cos \frac{\kappa \pi}{h} \int_0^h \varphi_0(\rho, \xi) \cos \frac{\kappa \pi}{h} \xi d\xi \quad (\kappa = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Согласно условию теоремы, на основании формулы (3,20') теоремы 4 для доказательства теоремы 7 достаточно показать, что задача (3,9'), (3,16), (3,17') имеет единственное решение. Для доказательства последнего достаточно показать, что задача

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda_k^2 u \right), \quad (3,34)$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=a} + \alpha \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{t=a} = 0, \quad u(b, t) = 0, \quad (3,35)$$

$$u(r, 0) = 0 \quad (3,36)$$

может иметь только нулевое решение. Пусть  $t_1 > 0$  и уравнение (3,34) помножим на  $u$  и проинтегрируем по области  $0 \leq t \leq t_1$ ,  $a \leq r \leq b$ . Тогда получим

$$\int_0^{t_1} dt \int_a^b dr \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} u^2 - \alpha \left( u \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} u \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda_k^2 u^2 \right) \right\} = 0$$

Отсюда интегрированием  $\frac{u}{r} \frac{\partial u}{\partial r}$  и  $\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}$  по частям получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_a^b \{ u^2(r, t_1) - u^2(r, 0) \} dr + \int_0^{t_1} dt \int_a^b -\alpha \lambda_k^2 u^2 dr + \int_0^{t_1} dt \int_a^b \alpha \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 dr + \\ + \int_0^{t_1} dt \int_a^b \frac{u^2}{2r} dr - \alpha \int_0^{t_1} dt \left[ u \frac{\partial u}{\partial r} \right]_a^b - \alpha \int_0^{t_1} dt \left[ \frac{u^2}{2r} \right]_a^b = 0 \end{aligned}$$

В этой формуле, полагая  $u(b, t) = 0$ ,  $u(r, 0) = 0$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_a^b u^2(r, t_1) dr + \int_0^{t_1} dt \int_a^b \left\{ -\alpha \lambda_k^2 u^2 + \alpha \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + \frac{u^2}{2r^2} \right\} dr + \\ + \int_0^{t_1} dt \left[ u \frac{\partial u}{\partial r} \right]_{r=a} + \alpha \int_0^{t_1} \frac{u^2(a, t)}{2a} dt = 0. \quad (3,37) \end{aligned}$$

Наконец, из (3,37) в силу граничных условий (3,35), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_a^b u^2(r, t) dr + \int_0^t dt \int_a^b \left\{ -\alpha \lambda_k^2 u^2 + \alpha \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + \frac{u^2}{2r^2} \right\} dr + \\ + \alpha \int_0^t \frac{u^2(a, t)}{2a} dt - \frac{\alpha a}{2} u^2(a, t) = 0 \end{aligned}$$

На основании того, что  $\lambda_k < 0$ ,  $\alpha < 0$ ,  $\alpha > 0$ , из последнего равенства получаем  $u(r, t) \equiv 0$ .

Теперь рассмотрим случай неоднородного пласта. Пусть  $C_k$  есть замкнутый контур  $\lambda$  плоскости, окружающий только один полюс  $\lambda_k$  функции Грина  $G(r, z, \rho, \xi, \lambda)$  спектральной задачи

$$\alpha(z) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (c(z) - \lambda^2) v = \varphi_0(r, z), \quad (3,22')$$

при краевых условиях (3,23), (3,24) ( $p=m=2$ ,  $q=1$ ).



В предположении справедливости формулы (3,25) с функцией Грина нашей спектральной задачи (3,22'), (3,23)–(3,24), согласно примечанию к теореме 2 можем утверждать, что формальное решение  $u(r, z, t)$  задачи (3,5), (3,3)–(3,6) может быть представлено формулой

$$u(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{\kappa \in \mathcal{C}_\kappa} \int \lambda e^{\lambda z} d\lambda \int_a^b d\rho \int_0^h G(r, z, \rho, \xi, \lambda) \varphi_0(\rho, \xi) d\xi \quad (3,38)$$

Повторением рассуждений, проведенных для получения формулы (3,33), для спектральной задачи (3,22'), (3,23)–(3,24) в предположении постоянства  $\alpha(z)$ , можно построить функцию Грина так же, как это сделано в первом пункте этого параграфа.

## 2. Задачи теплопроводности

Рассмотрим задачу о распространении тепла в трубе с внутренним диаметром  $2a$ , с внешним диаметром  $2b$ . Будем полагать, что в каждом сечении, перпендикулярном оси трубы, однородность сохраняется и что она меняется только по направлению этой оси.

Очевидно, в этом предположении процесс распространения тепла характеризуется уравнением

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi(z) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{d^2 u}{dz^2} \right) + \alpha^2(z) \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (3,39)$$

где начало системы координат предполагается помещенным в центре нижнего основания, и ось  $z$  направлена по оси трубы. Рассмотрим задачу нахождения решения (3,33) при краевых условиях

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \alpha u(a, z, t), \quad \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=b} = \beta u(b, z, t), \quad (3,40)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = \gamma u(r, 0, t), \quad \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=h} = \delta u(r, h, t) \quad (3,41)$$

и начальном условии

$$u(r, z, 0) = \varphi(r, z). \quad (3,42)$$

Пусть задача (3,39)–(3,42) имеет достаточно гладкое решение  $u(r, z, t)$ .

Пусть  $G_{\kappa_1}$  есть замкнутый контур плоскости  $\lambda_1$ , окружающий только один полюс функции Грина  $G_1(r, \rho, \lambda_1)$  задачи нахождения решения уравнения

$$y'' + \frac{1}{r} y' - \lambda_1^2 y = f(r) \quad (3,43)$$

при краевых условиях (3,40)

В предположении разложимости достаточно гладких функций  $f(r)$   $u(r, z, t)$  в ряд по главным функциям задачи (3,43), (3,40) будем искать в виде:

$$u(r, z, t) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{\kappa_1 \in \mathcal{C}_{\kappa_1}} \int \lambda_1 d\lambda_1 \int_a^b G_1(r, \rho, \lambda_1) u_1(z, \rho, t, \lambda_1) d\rho \quad (3,44)$$

Подстановка в (3,39), (3,41), (3,42) дает

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = \chi(z) \left\{ \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} + \lambda_1^2 u_1 \right\} + \alpha(z) \frac{\partial u_1}{\partial z}, \quad (3,45)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = \gamma u_1(\rho, 0, t), \quad \frac{\partial u_1}{\partial z} \Big|_{z=h} = \delta u_1(\rho, h, t), \quad (3,46)$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} \Big|_{t=0} = \varphi(\rho, z). \quad (3,47)$$

Пусть теперь  $C_{\kappa_2}$  есть замкнутый контур плоскости  $\lambda_2$ , окружающий только один полюс функции Грина  $G_2(z, \xi, \lambda_2, \lambda_1)$  задачи

$$\chi(z) \{ Z'' + \lambda_2^2 Z \} + \alpha(z) Z - \lambda_2^2 Z = f(z) \quad (3,48)$$

при условиях (3,46).

Тогда отыскание  $u_1$  в виде

$$u_1(z, \rho, t, \lambda_1) = -\frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \sum_{\kappa_2 \in \mathcal{C}_{\kappa_2}} \int \lambda_2 d\lambda_2 \int_0^h G_2(z, \xi, \lambda_2, \lambda_1) u_2(\xi, \rho, t, \lambda_1, \lambda_2) d\xi$$

приводит к задаче

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = \lambda_2^2 u_2 \quad (3,49)$$

$$u_2|_{t=0} = \varphi(\rho, \xi). \quad (3,50)$$

Следовательно, если задача (3,39)–(3,41) удовлетворяет условиям теоремы 5, то достаточно гладкое решение ее представимо формулой

$$u(r, z, t) = \left( \frac{1}{2\pi\sqrt{-1}} \right)^2 \sum_{\kappa_1 \in \mathcal{C}_{\kappa_1}} \sum_{\kappa_2 \in \mathcal{C}_{\kappa_2}} \int \lambda_1 d\lambda_1 \int_a^b G_1(r, \rho, \lambda_1) d\rho \int_0^h G_2(z, \xi, \lambda_2, \lambda_1) \varphi(\rho, \xi) d\xi$$

## Замечания

1. Очевидно, аналогичную задачу можно решить также для случая, когда однородность меняется с изменением  $r$ , а сохраняется по направлению  $z$ , т. е. соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi(r) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{d^2 u}{dz^2} \right) + \alpha(r) \frac{\partial u}{\partial r}.$$

2. Если воспользоваться формулой разложения статьи [2], то аналогичную задачу можно решать для случая кусочно постоянного  $\chi(r)$ . В этом случае, очевидно, в точках разрыва  $\chi(r)$  должны задаваться соответствующие граничные условия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Расулов М. Л. „Научные записки Львовского политехн. ин-та“, в. 38, серия физ.-мат., № 2, 1956.
2. Расулов М. Л. Разложение интегрируемой функции по главным функциям граничной задачи обыкновенного дифференциального уравнения „Изв. АН Азерб. ССР“, № 6, 1953.
3. Чарный И. А. Подземная гидромеханика. Гостехиздат, 1950.

М. Л. Расулов

Чыхыглар үсулу илэ дифференциал тэнликлэр үчүн  
гоюлмуш сэрһэд вэ гарышыг мэсэлэлэрин хэлли

## ХҮЛАСЭ

Бу мэгэлэдэ газын гидродинамик параметрлэрини тэдгиг этмэк мэсэлэсилэ элагэдар олараг ашагыдакы тэнлик үчүн гарышыг мэсэлэ хэлл эдилир.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \alpha^2 a(t) \frac{\partial u}{\partial t} = \alpha^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \alpha^2 b(z) \frac{\partial u}{\partial z} \quad (3,1)$$



сэрхэд шэртлэри:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=a} + \alpha(z) \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{t=a} = 0, \quad u(b, z, t) = \beta(z) \quad (3,2)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=h} = 0 \quad (3,3)$$

башлангыч шэртлэри

$$u(r, z, 0) = \varphi_0(r, z), \quad \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{t=0} = \varphi_1(r, z) \quad (3,4)$$

Маеин инерсия гүввэсини нэзэрэ алдыгда юхарыда язылан (3,1) (3,2) (3,3) (3,4) гарышыг мәсэлэнин һәлли чыхыглар үсуду илэ тапылыр.

Инерсия гүввэсини нэзэрэ алмадыгда исә ашағыдакы гарышыг мәсәлә һәлл әдилір.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi(z) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + c(z)u \quad (3,5)$$

Сэрхэд шэртлэри: (3,2) вә (3,3) көтүрүлүр.

Башлангыч шэрти исә беләдир:

$$u(r, z, 0) = \varphi_0(r, z) \quad (3,6)$$

Һәр ики һалда гоюлмуш гарышыг мәсәләнин һәлли чыхыглар үсуду илэ тапылыр.

Г. П. ГУСЕЙНОВ

### УПРОЩЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ПРИТОКА НЕФТИ К СКВАЖИНЕ ПРИ РЕЖИМЕ РАСТВОРЕННОГО ГАЗА<sup>1</sup>

Движение газированной нефти в пористой среде описывается системой сложных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка<sup>2</sup>.

Система этих дифференциальных уравнений точно решена для случая, когда процесс стационарный. Для случая же нестационарного процесса эту систему решить аналитически пока не представляется возможным и поэтому прибегают или к численному ее интегрированию, или к приближенным методам расчета, например, к методу последовательной смены стационарных состояний.

М. Мускатом система этих уравнений для одномерного потока интегрирована численным способом.

На основании численного решения им были построены графики изменения  $P, S$  в зависимости от безразмерной длины и безразмерного времени. Мускатом также дан график изменения газового фактора у самой галереи в зависимости от безразмерного времени. Из этих графиков [11] видно, что газовый фактор у самой галереи со временем возрастает, например, в случае, когда эксплуатация ведется при постоянном забойном давлении (рис. 1, кривая I). Между тем, К. А. Царевич [8] утверждает, что явление возрастания газового фактора не согласуется с экспериментальными данными и, по его мнению, противоречит качественному анализу уравнений. Это противоречие, на наш взгляд, связано с неточным определением газового фактора. Дело в том, что нельзя отождествлять два разные понятия,

<sup>1</sup> Работа выполнена в 1953 г. и является частью кандидатской диссертации автора.

<sup>2</sup> Система этих дифференциальных уравнений имеет вид

$$\frac{1}{\mu_r} \nabla (F_r P \nabla P) + \frac{\chi}{\mu_{ж}} \nabla (F_{ж} P \nabla P) = \frac{m}{k} \frac{\partial}{\partial t} \{P[(\chi-1)S+1]\} \\ \frac{1}{\mu_{ж}} \nabla (F_r \nabla P) = \frac{m}{k} \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $\mu_r$  — вязкость газа,  $\mu_{ж}$  — вязкость жидкости,  $m$  — пористость,  $k$  — абсолютная проницаемость,  $\chi$  — объемный коэффициент растворимости газа и нефти,  $F_r, F_{ж}$  — эффективные проницаемости для газа и жидкости, являющиеся функциями насыщенности пористой среды жидкостью. В последующих работах М. Муската выведены аналогичные уравнения, в которых учтена зависимость физических параметров от давления.



а именно: газовый фактор у самой скважины или галереи, отвечающий выражению

$$\varepsilon \Gamma_c = P_c [\psi(S_c) + \alpha], \quad (*)$$

с величиной среднего газового фактора по пласту, определяемой как

$$\varepsilon \tilde{\Gamma} = \tilde{P} [\psi(\tilde{S}) + \alpha], \quad (**)$$

где  $\tilde{\Gamma}$ ,  $\Gamma_c$  — соответственно средний газовый фактор по пласту и газовый фактор у самой скважины или галереи;

$P_c$ ,  $\tilde{P}$  — соответственно давление у скважины и среднее давление;

$S_c$  — насыщенность у забоя,  $\tilde{S}$  — средневзвешенная насыщенность.

$$\alpha = \chi \varepsilon; \quad \varepsilon = \frac{\mu_r}{\mu_n}, \text{ наконец, } \psi(S) = \frac{F_r}{F_{ж}}.$$

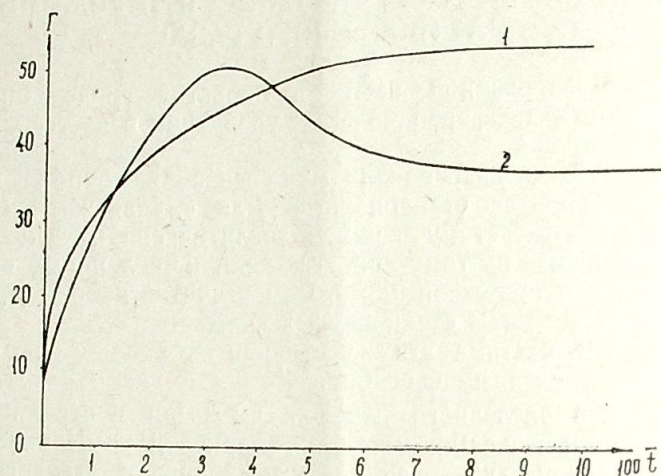


Рис. 1

t — безразмерное время

В работе [8] приводятся графики, построенные для среднего газового фактора по пласту. Из этих графиков видно, что средний газовый фактор в процессе эксплуатации имеет некоторый максимум, что подтверждается и промысловыми данными. На основании графиков зависимости  $P$ ,  $S$  от времени, приведенных в работе М. Муската, нами построены графики зависимости среднего газового фактора от времени (рис. 1, кривая 2) и от насыщенности (рис. 2). Графики, приведенные на рис. 1 и 2 были построены для следующих условий: начальное давление  $P_c = 10$  атм; на забое поддерживается постоянное давление  $P_c = 1$  атм; объемный коэффициент растворимости газа в нефти  $\chi = 1$ ,  $\varepsilon = 0,01$  и вначале поровое пространство полностью насыщено нефтью.

Эти графики показывают, что средний газовый фактор [11] имеет максимум как в зависимости от насыщенности, так и в зависимости от времени.

Приближенный метод расчета притока газированной нефти к скважине, исходя из уравнений (1), когда единственным источником энергии является энергия сжатого газа, разработан К. А. Царевичем [8] и Б. Б. Лапуком [10]. В основу методики этих авторов положен

метод последовательной смены стационарных состояний. При применении этого метода задача решается путем численного интегрирования. Однако методы численного интегрирования при применении к решению данной задачи требуют очень утомительных вычислений. Поэтому, естественно, каждая попытка для получения аналитического метода расчета представляет большой интерес и вполне оправдывается.

Для получения аналитического метода расчета необходимо, прежде всего, знание аналитических зависимостей для фазовых проницаемостей жидкостей и газа в зависимости от насыщенности нефтью порового пространства.

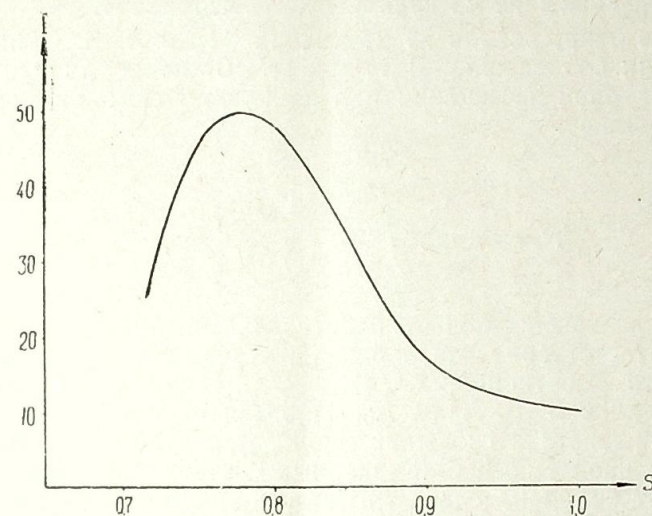


Рис. 2

Попытка получения аналитических зависимостей для эффективных проницаемостей впервые сделана К. А. Царевичем [8], Л. С. Лейбензоном [5] и Э. Б. Чекалюком [9]. К. А. Царевич, обрабатывая экспериментальные кривые этих зависимостей, построил следующие соотношения для эффективных проницаемостей жидкой и газовой фаз.

$$\frac{k_{ж}}{k} = F_{ж} = 1,06 S^3 - 0,06 \quad \frac{k_r}{k} = F_r = 1,16 (1 - S)^2,$$

где  $k_{ж}$ ,  $k_r$  — соответственно эффективные проницаемости жидкости и газа,  $k$  — абсолютная проницаемость,  $S$  — насыщенность жидкостью порового пространства.

Позже Л. С. Лейбензон, исходя из теоретических соображений, определил вид функциональной зависимости  $F_{ж}$  от  $S$  в виде  $F_{ж} = S^n$ , а затем определил с помощью экспериментальных данных величину  $n = 3 \frac{2}{3}$ .

Для газовой фазы Л. С. Лейбензон, используя экспериментальные данные, построил  $F_r$  в зависимости от  $S$ . Эти зависимости имеют следующий вид:

$$F_{ж} = S^{3 \frac{2}{3}} \quad F_r = (1 - S)^2 (1 + 3S). \quad (2)$$

В то же время Э. Б. Чекалюк, исходя из чисто теоретических соображений, получил аналитические зависимости между эффектив-



ными проницаемостями и насыщенностью, как для жидкой, так и для газовой фазы, в следующем виде:

$$F_{ж} = S_{ж}^3 F_r = S_r^2, \quad (3)$$

где  $S_{ж}$ ,  $S_r$  — соответственно эффективные насыщения пор жидкостью и газом.<sup>3</sup>

Поставим перед собою следующую цель: используя эти аналитические зависимости, определить сначала среднее пластовое давление и газовый фактор в зависимости от насыщенности, а потом (на основании этих зависимостей) дать сравнение расчетов притока газированной нефти к скважине со случаем К. А. Царевича.

К. А. Царевич, исходя из уравнений (1), и Б. Б. Лапук на основании других соображений получили [8, 10] между контурным давлением и контурной насыщенностью на непроницаемой границе следующее соотношение.

$$P_k = P_0 \exp \int_{S_0}^{S_k} \frac{\mu_{ж} \psi(S) + 1}{(\alpha - 1) S + 1} dS, \quad (4)$$

где  $P_k$  — средневзвешенное по пласту давление;

$S_0$ ,  $S_k$  — соответственно начальная и средневзвешенная насыщенность.

Используя соотношения (4) и (\*\*), а также выражение (2), К. А. Царевич и Б. Б. Лапук разработали методику расчета притока газированной нефти к скважине. При разработке был применен метод последовательной смены стационарных состояний.

Возникает вопрос: нельзя ли дать подобную методику на основе соотношений (3), так как эти соотношения проще и вести расчеты по ним весьма удобно.

С этой целью подставим соотношения (3) в (4) и сравним полученные результаты с результатами К. А. Царевича и Б. Б. Лапука. Тогда будем иметь:

$$P_k = P_0 \exp \int_{S_0}^{S_k} \frac{\mu_{ж}(1-S)^2 + S^3}{S^3(\alpha - 1)S + 1} dS. \quad (5)$$

Проинтегрировав (5), получим:

$$P_k = P_0 \exp \varphi(S_k), \quad (6)$$

где

$$\varphi(S_k) = \frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \left[ A \ln \frac{S}{S_0} + B \left( \frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right) - C \left( \frac{1}{S^2} - \frac{1}{S_0^2} \right) + D \ln \frac{(\alpha - 1)S + 1}{(\alpha - 1)S_0 + 1} \right]$$

$$A = \alpha^2; B = 1 + \alpha; C = \frac{1}{2}; D = \frac{1}{\alpha - 1} \frac{\mu_r}{\mu_{ж}} - \alpha^2.$$

Для определения газового фактора будем иметь:

$$F = P_k \left[ \frac{\mu_{ж}}{\mu_r} \psi(S_k) + \alpha \right]. \quad (7)$$

<sup>3</sup> Эти соотношения обобщены и применены в наших работах [3, 4].

На рис. 3 приведены графики зависимости безразмерного давления  $\frac{P_k}{P_0}$  и газового фактора  $\frac{F}{P_0}$  от насыщенности для следующих данных:  $\alpha = 1$ ;  $\varepsilon = 0,01$ .

Кривые зависимости, построенные на основании расчетов по формулам (6), (7), полученных согласно соотношениям Э. Б. Чекалюка [9] (сплошные линии), сравниваются с зависимостями, полученными согласно соотношениям К. А. Царевича (точки-кружки).

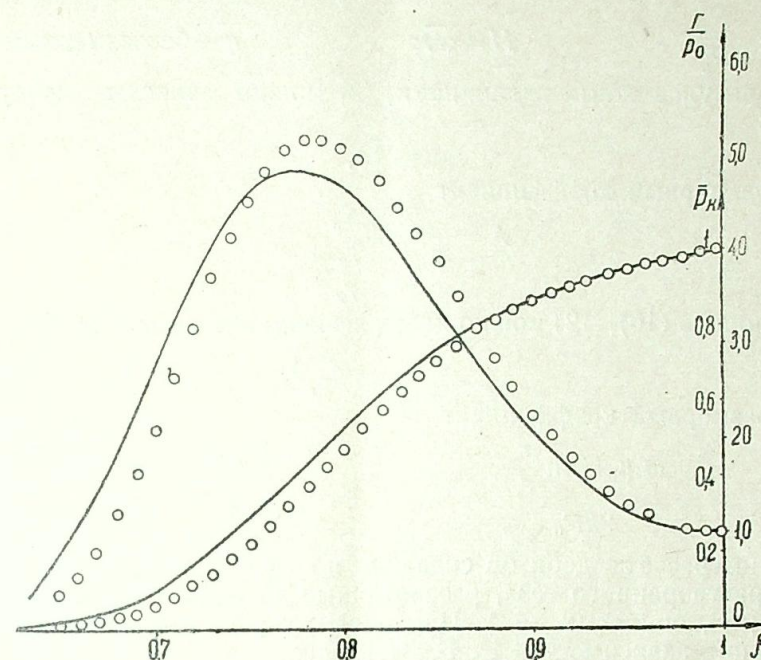


Рис. 3

Как видно, построенные кривые хорошо согласуются друг с другом как количественно, так и качественно.

Взяв за основу соотношения (6), (7), следуя К. А. Царевичу, применим метод последовательной смены стационарных состояний. Рассмотрим случай, когда забойное давление поддерживается постоянным и равным  $P_c$  (разбор случая, когда дебит нефти постоянен, не представляет особого труда), а в среднем по пласту давление и газовый фактор выражаются формулами (6) и (7).

Будем считать, что расход нефти в каждый момент времени равен расходу при стационарном состоянии. Согласно С. А. Христиановичу [7], расход нефти выражается формулой

$$Q_{ж} = \frac{2\pi b k (H_k - H_c)}{\mu_{ж} \ln \frac{r_k}{r_c}}, \quad (8)$$

где

$$H_k - H_c = \int_{P_c}^{P_k} F_{ж} dP. \quad (9)$$



Для определения  $Q_{ж}$  со временем К. А. Царевич и Б. Б. Лапук воспользовались уравнением истощения пласта

$$Q_{ж} dt = -\Omega d\bar{S}, \quad (10)$$

где  $\bar{S}$ —средняя или контурная насыщенность,  $t$ —время,  $\Omega$ —объем порового элемента пласта (цилиндра), приходящегося на одну скважину.

Для удобства вычислений К. А. Царевич ввел безразмерные величины

$$\bar{P} = \frac{P}{P_0}; \quad \bar{P}_c = \frac{P_c}{P_0}; \quad \bar{q} = \zeta(\bar{H}_k - \bar{H}_c) \quad (11)$$

$$\text{где } \bar{\zeta} = \zeta \frac{P_{ат}}{P_0}; \quad H = \zeta \bar{H}; \quad \bar{q} \text{—безразмерный дебит.}$$

Воспользуясь этими величинами, (8) можно записать следующим образом:

$$Q_{ж} = A \bar{q}, \quad (12)$$

где  $A$ —размерный коэффициент

$$A = \frac{2\pi b k P_0}{\mu_{ж} \ln \frac{r_k}{r_c}}. \quad (13)$$

С помощью (10), (12) можно найти зависимость насыщенности от времени

$$t = B \tau, \quad (14)$$

где  $B$ —размерный коэффициент

$$B = -\frac{m \mu_{ж} r_k^2 \ln \frac{r_k}{r_c}}{2k P_0} \quad \tau = \int_{S_0}^S \frac{dS}{\bar{q}}. \quad (15)$$

Сравним расчеты дебитов скважин по формулам (12) и (14) при режиме растворенного газа, рассчитанные на основании зависимостей  $F_{ж}(S)$ ,  $F_r(S)$ , принятых К. А. Царевичем, с расчетами, полученными на основании зависимостей Э. Б. Чекалюка.

На графике (рис. 4) сравнены кривые безразмерного дебита  $\bar{q}$  в зависимости от нефтенасыщенности для различных забойных давлений, а на рис. 5 приведены сравнения безразмерного дебита скважин в зависимости от безразмерного времени, также для различных забойных давлений.

Сравнение кривых на обоих рисунках показывает хорошее согласие кривых, построенных на основании двух зависимостей.

Теперь используем соотношения (6) и (7) для вывода еще более упрощенного приближенного метода расчета дебитов нефти и газа к скважине, чем метод К. А. Царевича.<sup>4</sup> Для этого приведем некоторые соображения, вытекающие из современной теории движения газированной жидкости в пористой среде.

М. Мускатом [11] для стационарного случая построены графики изменения насыщенности и проницаемости для каждой фазы в зависимости от расстояния. Из этих графиков видно, что насыщенность и проницаемость резко меняются только в непосредственной окрестности скважины. При удалении от скважины проницаемость и насыщенность практически почти не меняются.

<sup>4</sup> Данная методика изложена в книге Г. Н. Газиева [2]. Попутно отметим, что при расчетах в [2] допущены ошибки, в результате которых сделаны некоторые неправильные выводы по поводу ашей методики.

Если будем пренебрегать этими изменениями вблизи скважины, то формулу (8) можно переписать в следующем простом виде, вынося  $F_{ж}$  из под интеграла в формуле (9):

$$Q_{ж} = \frac{2\pi b k F_{ж}(P_k - P_c)}{\mu \ln \frac{r_k}{r_c}}, \quad (16)$$

где  $P_k$  вычисляется по формуле (6).

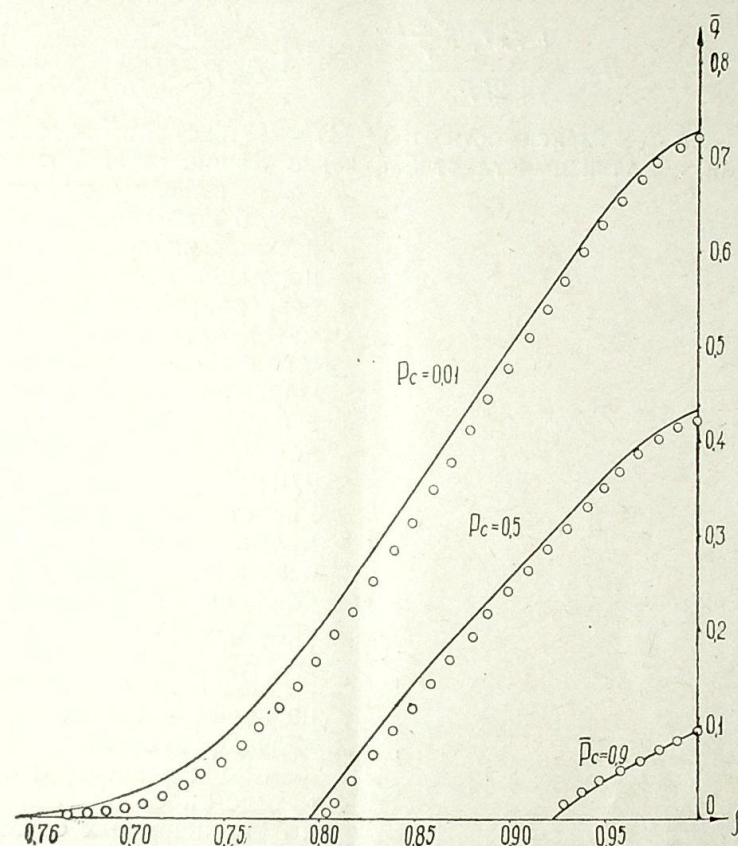


Рис. 4

Формула (16) выражает зависимость между дебитом жидкой фазы и насыщенностью. В частности, формула (16) при  $S = 1$  переходит в аналогичную формулу дебита для мертвой нефти. Указанная формула может быть трактована еще исходя из простого рассуждения. Именно при этом следует применять простую формулу Дюпюи, а за параметры взять их средние значения по пласту.

Как при последовательном вшивании первой и второй фазы последовательной смены стационарных состояний, при точном решении задачи и при вышеуказанном подходе баланс строго сохраняется.

Подставляя (16) в (10), получим:

$$A \bar{q} dt = -\Omega d\bar{S}, \quad (17)$$



$$\text{где } \bar{q} = F_{\text{ж}}(\bar{P}_k - \bar{P}_c); \quad A = \frac{2\pi k P_0}{\mu_{\text{ж}} \ln \frac{r_k}{r_c}} \quad (17)$$

$$\bar{P}_k = \frac{P}{P_0}; \quad \bar{P}_c = \frac{P_c}{P_0}.$$

Разделяя переменные и проинтегрировав, получим:

$$t = B\tau, \quad (18)$$

где

$$B = \frac{m\mu_{\text{ж}} r_k^2 \ln \frac{r_k}{r_c}}{2kP_0}; \quad \tau = \int_{S_k}^{S_0} \frac{dS}{F_{\text{ж}}(\bar{P}_T - \bar{P}_c)} \quad (19)$$

Подставляя  $P_k$  в зависимости от  $S_k$  (4) в (19), получим  $\tau$  в зависимости от  $S_k$ . Зная  $\tau$  в зависимости от  $S_k$ , легко можно из (16) определить

$Q_{\text{ж}}$  в зависимости от  $t$ . На рис. 6 построены и сравнены графики изменения безразмерного дебита в зависимости от безразмерного времени (19) по методике, изложенной выше (кривая 2), и по методике К. А. Царевича, Б. Б. Лапука (кривая 1). Графики построены для следующих данных:  $\alpha = 0,01$ ;  $\chi = 1$ ;  $\bar{P}_c = 0,1$ ;  $S_0 = 1$ . Расчеты показывают, что при малых перепадах величины безразмерных дебитов по приближенной формуле будут еще более близки к величинам К. А. Царевича.

Из рис. 6 видно, что дебит по нашей методике получается вначале несколько завышенным по сравнению с обычным методом последовательной смены стационарных состояний.

Известно, что К. А. Царевич, исходя из расчетов по первой фазе, приходит к выводу, что ею можно пренебречь из-за малой ее продолжительности. Расчеты показывают, что хотя это время длится не долго, дебиты и коэффициенты продуктивности при больших начальных перепадах, в зависимости от величины  $\alpha$ , за это время могут снизиться

на значительную величину (под начальным перепадом понимается разность между начальным пластовым или начальным контурным давлением и забойным давлением). Это и видно из следующего примера. Когда начальный относительный перепад равен, например, 0,9, вернее

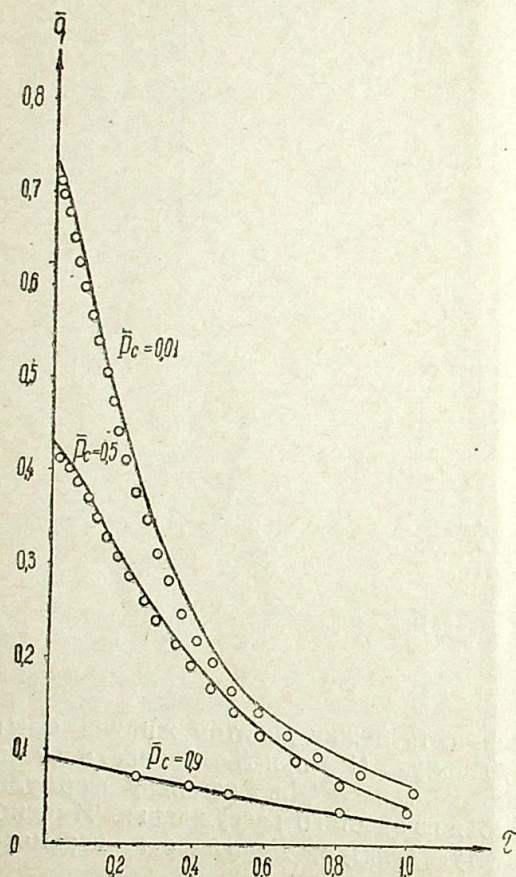


Рис. 5

говоря, забойное давление в 10 раз меньше начального пластового давления и  $\alpha = 0,01$ , тогда безразмерный дебит скажины к началу второй фазы снизится почти 23 %. Стало быть, при больших начальных перепадах пренебрежение первой фазой приводит к заметным ошибкам. Если же начальные перепады небольшие, тогда к началу второй фазы уменьшение дебита будет незначительным. Действительно, если относительный начальный перепад равен 0,9, тогда снижение дебита

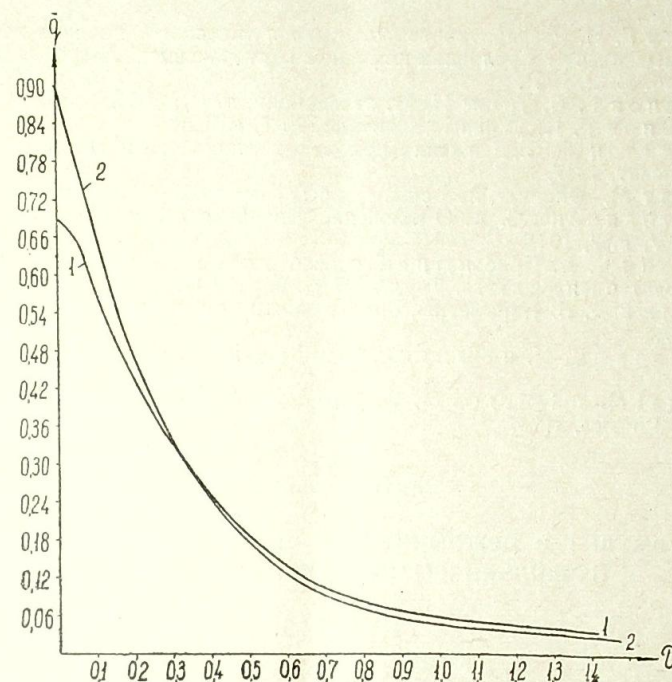


Рис. 6

к началу второй фазы при  $\alpha = 0,01$  будет 7%. Если рассмотреть, как пренебрежение первой фазы сказывается на нефтеотдачу пластов, то расчеты показывают, что при первой фазе нефтеотдача в указанном первом случае составляет порядка 8,5 %. Если заметить, что конечная нефтеотдача при режиме растворенного газа для указанного случая может быть порядка 30 %, тогда станет ясно, что при подсчете нефтеотдачи и дебита нефти при больших перепадах первой фазой пренебрегать нельзя.

Оценивая предложенную методику, мы считаем необходимым подчеркнуть, что по нашей методике нефтеотдача и начальные дебиты будут более точными, чем при методе последовательной смены в постановке К. А. Царевича с пренебрежением первой фазой. Следует также указать, что при сравнении нашей методики с точной следует сшивать первую фазу со второй.

Наконец, уместно отметить, что в статье В. А. Архангельского [1] приводится сравнение решений, полученных методом конечных разностей, как более точным, и методом последовательных смен стационарных состояний, как приближенным. Согласно этой работе, метод последовательных смен для рассматриваемого случая дает заниженные результаты.



Следовательно, наши результаты еще меньше должны отличаться от точного метода, нежели от метода стационарных состояний, к тому же расчеты по нему очень просты и не трудоемки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский В. А. О применении к расчетам неустановившейся фильтрации газированных нефтей метода смены стационарных состояний. Изв. АН СССР ОН, № 7, 1954.
2. Газиев Г. Н. Разработка геолого-технологического проекта воздействия на эксплуатируемые пласты в условиях нефтяных месторождений Азербайджанской ССР, Изд. АН Азерб. ССР, 1954.
3. Гусейнов Г. П. Труды Нефт. экспедиции, т. II, 1955.
4. Гусейнов Г. П. "Ученые записки", № 7, 1955.
5. Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. Гостоптехиздат, 1947.
6. Мускат М. Физические основы добычи нефти. Гостоптехиздат. 1953.
7. Христианович С. А. О движении газированной жидкости в пористых средах. ПММ, т. V, в. 2, 1941.
8. Саревич К. А. Приближенный способ расчета притока нефти к скважинам при режиме растворенного газа. Труды МНИ, в. 5, 1947.
9. Чекалюк Э. Б. Параметры, определяющие проницаемость осадочных пород. НХ, № 8, 1947.
10. Щелкачев В. Н. и Лапук Б. Б. Подземная гидравлика. Гостоптехиздат, 1949.
11. Muskat M. and Meres M. W. The Flow of Heterogeneous Fluids. Through Porous Media. Physics, 1936.

Н. П. Гусейнов

**Һәлл олунмуш газ режиминдә газ вә нефтин гуюя ахмасынын һесаблинамасы үсүлунун садәләшмәси**

#### ХҮЛАСӘ

Газлы маеләрин мәсамәли мүнһтдә һәрәкәти мүрәккәб ики тәртибли хүсуси төрәмәли систем дифференциал тәнликләр васитәсилә ифадә олунур.

Һәммин систем дифференциал тәнликләр ялныз гәрарлашмыш һалда һәлл олунмушдур. Гәрарлашмамыш һалда исә һәммин системи я әдәди интеграллама үсүлү илә һәлл әдир вә яхуд тәгриби үсүлларын көмәйи илә мәсәләнин һәллини верирләр. М. Мускат һәммин тәнликләри бир өлчүлү һал үчүн әдәди үсүлла һәлл әтмишдир. Һәммин һәлләрин нәтичәләри  $P$  вә  $S$ -ин өлчүсүз узунлуг вә өлчүсүз замандан асылы олдуғуну көстәрән графикләр шәклиндә верилмишдир.  $P$  вә  $S$ -ин графикләринин әсасында М. Мускат газ амилинин графикани вермишдир. График көстәрир ки, газ амили замандан асылы олараг гуюда артыр. Буна көрә К. А. Саревич көстәрир ки, бу факт, йә'ни газ амилинин замандан асылы олараг артмасы, просеси кейфийәт чәһәтдән дүзкүн характеризә әтмир вә тәчрүби фактлара зиддир.

Һәммин алынған зиддийәт бизим фикримизлә газ амилинин дүзкүн тә'йин олунмамасы үзүндәндир.

Иш орасындадыр ки, ики тамамилә башга амили әйниләшдирмәк олмаз. Онлардан бири гую үзәриндә олан газ амили, диқәри исә лай үзрә орта газ амилидир. Мүәллиф бу мәгаләдә М. Мускатын графикләри әсасында орта газ амилинин графикани гурмуш вә онун максимумун олдуғуну ашқара чыхармышдыр.

Тәхмини үсүл олан гәрарлашмыш һалларын ардычыл әвәзи үсүлү һәммин мәсәләнин һәллиндә К. А. Саревич тәрәфиндән тәтбиг олунмуш-

дур. Һәммин үсүлла мәсәләнин һәлли заманы әдәди интегралламалар чох һесабат тәләб әдир ки, бу да әлверишли дейилдир. Она көрә дә аналитик һесабат үсүлү бөйүк әһәмийәтә маликдир. Аналитик һесаблама үсүлү вермәк үчүн Э. Б. Чекалюкун нисби кечиричиләр үчүн олан ифадәләриндән истифадә олунур. Бу ифадәләри К. А. Саревичин мүнәсибәтиндә еринә яздыгда дойма илә тәзийиг арасында аналитик мүнәсибәт алыныр. Аналитик мүнәсибәт әсасында апарылан һесабат көстәрир ки, графикләрдәки әйриләр вә К. А. Саревичин әйриләри бир-бириндән аз фәргләнир.

Сонра мәгаләдә даһа садә үсүл тәклиф олунур. Бу үсүлун көмәйилә нефтин мәһсулдарлығы доймадан асылы олараг аналитик тапылыр. Һәммин үсүлла К. А. Саревичин вердийи үсүл тутушдурулур вә онларын бир-бири илә яхын олдуғлары ашқара чыхарылыр. Сонра мәгаләдә көстәрилир ки, бөйүк башланғыч тәзийиг дүшкүсү үчүн биринчи фазаны нәзәрә алмағ олмаз. Һәммин фазада, бөйүк башланғыч тәзийиг дүшкүсүндә лайын нефт вермәси әһәмийәтли ола биләр.



С. Б. ПЛИЕВ

### О РАВНОВЕСИИ УПРУГОГО ЦИЛИНДРА КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Существующие в настоящее время решения о равновесии упругого цилиндра являются приближенными. В этих решениях, во-первых, не участвуют касательные напряжения, во-вторых, не все граничные условия выполняются [1, 3, 4, 6].

Ниже излагается решение задачи о равновесии цилиндра конечных размеров под действием заданной системы сил, позволяющее получить результат сколь угодно близкий к точному.

§ 1. Постановка задачи. Рассмотрим равновесие упругого цилиндра длиной  $2l$  и радиусом поперечного сечения  $a$ . Радиусами внутренней и внешней поверхности, в случае полого цилиндра, соответственно будут  $b$  и  $a$ . Введем цилиндрическую систему координат с началом в центре тяжести тела, причем за ось вращения возьмем ось  $z$ , а ось, перпендикулярную оси  $z$ , обозначим через  $r$ . Требуется исследовать напряженное и деформированное состояние, которое возникает в цилиндре, если в некоторый момент времени он находится под действием внешних радиальных нагрузок. Распределение напряжений и деформаций будет симметрично относительно оси цилиндра.

Известно [3], что в этом случае отличными от нуля будут напряжения  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau$  и перемещения  $u$  и  $w$ .

Напряжения должны удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\text{при } r = \pm l, \tau = 0, \sigma_z = \Phi(r) \quad (1, 1)$$

$$\text{при } r = a \text{ (на боковой поверхности)} \tau = 0, \sigma_r = F(z).$$

Для решения задачи введем функцию напряжения  $\varphi$ , удовлетворяющую бигармоническому уравнению:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^2 \varphi = 0 \quad (1, 2)$$

§ 2. Решение задачи в напряжениях. Возьмем функцию напряжения в виде некоторого обобщенного ряда Фурье:

$$\varphi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(r) \sin \frac{n\pi}{l} z \quad (2, 1)$$



С. Б. ПЛИЕВ

## О РАВНОВЕСИИ УПРУГОГО ЦИЛИНДРА КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Существующие в настоящее время решения о равновесии упругого цилиндра являются приближенными. В этих решениях, во-первых, не участвуют касательные напряжения, во-вторых, не все граничные условия выполняются [1, 3, 4, 6].

Ниже излагается решение задачи о равновесии цилиндра конечных размеров под действием заданной системы сил, позволяющее получить результат сколь угодно близкий к точному.

§ 1. Постановка задачи. Рассмотрим равновесие упругого цилиндра длиной  $2l$  и радиусом поперечного сечения  $a$ . Радиусами внутренней и внешней поверхности, в случае полого цилиндра, соответственно будут  $b$  и  $a$ . Введем цилиндрическую систему координат с началом в центре тяжести тела, причем за ось вращения возьмем ось  $z$ , а ось, перпендикулярную оси  $z$ , обозначим через  $r$ . Требуется исследовать напряженное и деформированное состояние, которое возникает в цилиндре, если в некоторый момент времени он находится под действием внешних радиальных нагрузок. Распределение напряжений и деформаций будет симметрично относительно оси цилиндра.

Известно [3], что в этом случае отличными от нуля будут напряжения  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau$  и перемещения  $u$  и  $w$ .

Напряжения должны удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\begin{aligned} \text{при } r = \pm l, \tau = 0, \sigma_z = \Phi(r) \\ \text{при } r = a \text{ (на боковой поверхности)} \tau = 0, \sigma_r = F(z). \end{aligned} \quad (1, 1)$$

Для решения задачи введем функцию напряжения  $\varphi$ , удовлетворяющую бигармоническому уравнению:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^2 \varphi = 0 \quad (1, 2)$$

§ 2. Решение задачи в напряжениях. Возьмем функцию напряжения в виде некоторого обобщенного ряда Фурье:

$$\varphi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(r) \sin \frac{n\pi}{l} z \quad (2, 1)$$



Подставляя в уравнение (1,2) выражение для  $\varphi$ , получим:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \alpha_n^2\right)^2 A(r) = 0^1, \quad (2, 2)$$

где

$$\alpha = \frac{n\pi}{l}.$$

Легко заметить, что функция  $T_0(\alpha r) \sin \alpha z$  является гармонической функцией, т. е.

$$\frac{d^2 T_0(\alpha r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT_0(\alpha r)}{dr} - \alpha^2 T_0(\alpha r) = 0.$$

Имея ввиду это, уравнение (2,2) можно представить в виде

$$\frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) = C_0 T_0(\alpha r), \quad (2, 3)$$

где  $T_0(\alpha r)$  — функция Бесселя нулевого порядка от чисто мнимого аргумента, а  $C_0$  — произвольная постоянная.

В случае полого цилиндра нужно сохранить и вторую функцию Бесселя  $K_0(\alpha r)$  и тогда соответствующее этому случаю уравнение (3, 4) будет иметь вид:

$$\frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) = C_0 T_0(\alpha r) + C_2 K_0(\alpha r). \quad (2, 4)$$

Компоненты напряжений  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и  $\tau$  через функцию  $A(r)$  выражаются следующими формулами:

$$\sigma_r = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha \left\{ \mu \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] - \frac{d^2 A(r)}{dr^2} \right\} \cos \alpha z; \quad (2, 5)$$

$$\sigma_\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha \left\{ \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] - \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} \right\} \cos \alpha z; \quad (2, 6)$$

$$\sigma_z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha \left\{ (2 - \mu) \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] + \alpha^2 A(r) \right\} \cos \alpha z; \quad (2, 7)$$

$$\tau = \frac{d}{dr} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (1 - \mu) \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d^2 A(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] + \alpha^2 A(r) \right\} \sin \alpha z, \quad (2, 8)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Из формулы (2, 8) очевидно, что выбор функции напряжения в виде (2, 1) обеспечивает выполнение условия  $\tau = 0$ , при  $z = \pm l$ , автоматически. Найдем условие на боковой поверхности.

Пусть функция  $F(z)$  симметрична относительно плоскости  $z = 0$ . Такую функцию можно представить в виде четного ряда Фурье.

$$F(z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \alpha z$$

Отсюда, имея в виду формулы (2, 5) и (2, 8), получим условия на боковой поверхности.

<sup>1</sup> Для упрощения в дальнейшем в  $A$  и  $\alpha$  индекс  $n$  не ставится.

Условия на боковой поверхности будут выполнены, если имеют место следующие равенства:

$$\alpha \left\{ \mu \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] - \frac{d^2 A(r)}{dr^2} \right\}_{r=a} = a_n \quad (2, 9)$$

$$\frac{d}{dr} \left\{ (1 - \mu) \left[ \frac{d^2 A(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dA(r)}{dr} - \alpha^2 A(r) \right] + \alpha^2 A(r) \right\}_{r=a} = 0 \quad (2, 10)$$

О законе распределения нормальных торцевых напряжений  $\sigma_z$  будет сказано ниже, а пока займемся решением уравнения (2, 4).

Общее решение соответствующего однородного уравнения имеет вид:

$$\bar{A} = \beta_1 T_0(\alpha r) + \beta_2 K_0(\alpha r).$$

Для нахождения частного решения применим метод Лагранжа вариации произвольных постоянных [5].

$\beta_1$  и  $\beta_2$  должны удовлетворять следующей системе алгебраических уравнений:

$$\beta_1' T_0(\alpha r) + \beta_2' K_0(\alpha r) = 0; \quad (2, 11)$$

$$\beta_1' T_1(\alpha r) + \beta_2' K_1(\alpha r) = \frac{1}{\alpha} K(\alpha r),$$

где:

$$T_1(\alpha r) = T_0'(\alpha r), \quad K_1(\alpha r) = K_0'(\alpha r),$$

$$K(\alpha r) = C_1 T_0(\alpha r) + C_2 K_0(\alpha r).$$

Решая систему уравнений (2,11) относительно  $\beta_1'$ , найдем

$$\beta_1' = - \frac{K(\alpha r) K_0(\alpha r)}{\alpha [T_0(\alpha r) K_1(\alpha r) - K_0(\alpha r) T_1(\alpha r)]}.$$

Но, как известно [2], вронскиан функции Бесселя

$$T_0(\alpha r) K_1(\alpha r) - K_0(\alpha r) T_1(\alpha r) = \frac{1}{\alpha r}.$$

Поэтому окончательно для  $\beta_1$  имеем:

$$\beta_1 = D_1 - \int_b^z x K_0(\alpha x) K'(\alpha x) dx.$$

Аналогично получим выражение для  $\beta_2$ :

$$\beta_2 = D_2 + \int_b^z x T_0(\alpha x) K(\alpha x) dx.$$

Подставляя значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , получим общее решение уравнения (2, 4) в виде

$$A(r) = D_1 T_0(\alpha r) + D_2 K_0(\alpha r) + \int_0^z x K(\alpha x) [K_0(\alpha r) T_0(\alpha x) - K_0(\alpha x) T_0(\alpha r)] dx \quad (2, 12)$$

Это выражение содержит четыре произвольных постоянных  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $C_0$  и  $C_2$ , которые определяются из 4 граничных условий при  $r = a$  и  $r = b$ .

Для сплошного цилиндра надо отбросить нерегулярную при  $r = 0$  функцию Бесселя  $K_0(\alpha r)$ , т. е. в уравнении (2, 4) нужно положить



$C_2 = 0$ . Другими словами, вместо уравнения (2, 4) нужно решить уравнение (2, 3).

Будем решать уравнение (2, 3) другим способом.

Положим, что

$$A(r) = u(r) T_0(ar), \quad (2, 13)$$

где  $u(r)$  — некоторая новая функция.

Подставляя (2, 13) в (2, 3), получим:

$$T_0(ar) u''(r) + \left[ 2\alpha T_0'(ar) + \frac{T_0(ar)}{r} \right] u'(r) + \left[ \alpha^2 T_0''(ar) + \frac{\alpha T_0'(ar)}{r} - \alpha^2 T_0(ar) \right] u(r) = C_0 T_0(ar).$$

Коэффициент при  $u(r)$  равен нулю, так как  $T_0(ar)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению Бесселя

$$y'' + \frac{1}{x} y' - y = 0.$$

Поэтому дифференциальное уравнение относительно  $u(r)$  можно представить в следующем виде:

$$u''(r) + \left[ \frac{1}{r} + 2\alpha \frac{T_0'(ar)}{T_0(ar)} \right] u'(r) = C_0. \quad (2, 14)$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (2, 14), найдем функцию  $u(r)$

$$u(r) = C_2 + C_1 \int \frac{dr}{r T_0^2(ar)} + C_0 \int \frac{dr}{r T_0^2(ar)} \int_0^r r_1 T_0^2(ar_1) dr_1.$$

Так как первый из этих интегралов имеет логарифмическую особенность при  $r=0$ , то следует положить  $C_1=0$ . Во втором интеграле (внешний интеграл) за пределы интегрирования можно взять  $a$  и  $r$  т. е. окончательно имеем:

$$u(r) = C_2 + C_0 \int_a^r \frac{dr_1}{r_1 T_0^2(ar_1)} \int_0^{r_1} r_2 T_0^2(ar_2) dr_2. \quad (2, 15)$$

Внутренний интеграл в выражении (2, 15) берется в квадратурах, а именно [7]:

$$\int_0^{r_1} r_2 T_0^2(ar_2) dr_2 = \frac{r_1^2}{2} [T_0^2(ar_1) - T_1^2(ar_1)].$$

Таким образом, решение (2, 15) можно привести к виду

$$u(r) = C_2 + C_0 f(r) \quad (2, 16)$$

где

$$f(r) = \frac{r^2 - a^2}{4} - \frac{1}{2} \int_0^r r_1 \frac{T_1^2(ar_1)}{T_0^2(ar_1)} dr_1. \quad (2, 17)$$

Окончательное выражение искомой функции имеет вид

$$A(r) = C_2 T_0(ar) + C_0 T_0(ar) f(r) \quad (2, 18)$$

Подставляя значение  $A(r)$  из формулы (2, 18) в (2, 5), (2, 6), (2, 7), (2, 8), получим следующие выражения для компонентов напряжений:

$$\sigma_r = \sum_{n=1}^{\infty} a [C_0 R_0(r) + C_2 R_2(r)] \cos az; \quad (2, 19)$$

$$\sigma_\theta = \sum_{n=1}^{\infty} a [C_0 \Theta_0(r) + C_2 \Theta_2(r)] \cos az; \quad (2, 20)$$

$$\sigma_z = \sum_{n=1}^{\infty} a [C_0 z_0(r) + C_2 z_2(r)] \cos az; \quad (2, 21)$$

$$\tau = \sum_{n=1}^{\infty} a [C_0 \tau_0(r) + C_2 \tau_2(r)] \sin az, \quad (2, 22)$$

где введены обозначения:

$$R_0(r) = (\mu - 1) T_0(ar) - \alpha^2 T_0(ar) f(r) + \frac{\alpha}{r} T_1(ar) f(r) + \frac{T_0(ar)}{r} \frac{df(r)}{dr};$$

$$R_2(r) = \frac{\alpha}{r} T_1(ar) - \alpha^2 T_0(ar);$$

$$\Theta_0(r) = \mu T_0(ar) - \frac{\alpha}{r} T_1(ar) f(r) - \frac{T_0(ar)}{r} \frac{df(r)}{dr};$$

$$\Theta_2(r) = -\frac{\alpha}{r} T_1(ar);$$

$$z_0(r) = (2 - \mu) T_0(ar) + \alpha^2 T_0(ar) f(r);$$

$$z_2(r) = \alpha^2 T_0(ar);$$

$$\tau_0(r) = (1 - \mu) T_1(ar) + \alpha^2 T_1(ar) f(r) + \alpha T_0(ar) \frac{df(r)}{dr};$$

$$\tau_2(r) = \alpha^2 T_1(ar).$$

Исключим произвольные постоянные  $C_0$  и  $C_2$  из формул (2, 19), (2, 20), (2, 21) и (2, 22).

Имея в виду (2, 9) и (2, 10), для определения  $C_0$  и  $C_2$  получим следующие два уравнения:

$$\alpha [C_0 R_0(a) + C_2 R_2(a)] = a_n; \quad (2, 23)$$

$$C_0 \tau_0(a) + C_2 \tau_2(a) = 0.$$

Решая систему уравнений (2, 23) относительно  $C_0$  и  $C_2$  и подставляя в (2, 19), (2, 20), (2, 21), (2, 22), получим

$$\sigma_r = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\tau_2(a) R_0(r) - \tau_0(a) R_2(r)}{\tau_2(a) R_0(a) - \tau_0(a) R_2(a)} \cos az; \quad (2, 24)$$

$$\sigma_\theta = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\tau_2(a) \Theta_0(r) - \tau_0(a) \Theta_2(r)}{\tau_2(a) R_0(a) - \tau_0(a) R_2(a)} \cos az; \quad (2, 25)$$

$$\sigma_z = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\tau_2(a) z_0(r) - \tau_0(a) z_2(r)}{\tau_2(a) R_0(a) - \tau_0(a) R_2(a)} \cos az; \quad (2, 26)$$

$$\tau = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\tau_2(a) \tau_0(r) - \tau_0(a) \tau_2(r)}{\tau_2(a) R_0(a) - \tau_0(a) R_2(a)} \sin az. \quad (2, 27)$$



Рассмотрим распределение нормальных торцевых напряжений. Из граничных условий (1, 1) имеем:

при  $z = \pm l$   $\sigma_z = \Phi(r)$ .

Следовательно, на основании формулы (2, 26), получим следующий закон распределения нормальных торцевых напряжений:

$$(\sigma_z)_{z=\pm l} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n a_n \frac{\tau_2(a) z_0(r) - \tau_0(a) z_*(r)}{\tau_2(a) R_0(a) - \tau_0(a) R_2(a)}. \quad (2, 28)$$

Из формулы (2, 27) очевидно, что касательное напряжение  $\tau$  обращается в нуль в центре цилиндра, т. е. при  $r=0$ ,  $z=0$ .

Таким образом, напряжения  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  будут главными напряжениями в центре цилиндра.

Нашей ближайшей задачей будет вычисление главных напряжений  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и интенсивность напряжений  $\sigma_j$  в центре цилиндра.

§ 3. Переход к безразмерным переменным величинам и решение конкретного примера. Пусть закон распределения растягивающих радиальных напряжений на боковой поверхности имеет вид:

$$(\sigma_r)_{r=a} = F(z) = k \sigma_s f_1(r), \quad (3, 1)$$

где  $\sigma_s$  — предел текучести материала цилиндра, а  $k$  — некоторое число, пропорциональное наибольшему значению растягивающего напряжения на боковой поверхности цилиндра.

Для удобства и общности задачи перейдем к безразмерным переменным величинам в соответствии с равенствами

$$r = ax, \quad z = l\xi. \quad (3, 2)$$

Из соображений размерностей, а также согласно граничным условиям (1, 1), функцию напряжений возьмем в следующем виде:

$$\varphi = a^3 \sigma_s w. \quad (3, 3)$$

В новых переменных величинах бигармоническое уравнение (1, 2) может быть представлено в виде

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{a^2}{l^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right)^2 w = 0. \quad (3, 4)$$

Граничные условия (1, 1) принимают вид:

$$\begin{aligned} \text{при } \xi = 1, \tau = 0, \quad \sigma_z = \Phi(ax) = \sigma_s \Phi_1(x); \\ \text{при } x = 1, \tau = 0, \quad \sigma_r = F(z) = F(l\xi) = k \sigma_s F_1(\xi). \end{aligned} \quad (3, 5)$$

Будем искать решение уравнения (3, 4), как и раньше, в виде ряда Фурье:

$$w = \sum_{n=1}^{\infty} \omega(x) \sin n \pi \xi. \quad (3, 6)$$

Подставляя значение  $w$  из (3, 6) в (3, 4), получим:

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} - \nu^2 \right)^2 \omega(x) = 0, \quad (3, 7)$$

где

$$\nu^2 = \frac{a^2 n^2 \pi^2}{l^2},$$

Компоненты напряжений  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  и  $\tau$  при помощи несложных преобразований могут быть представлены через новую функцию  $\omega(x)$  в виде

$$\sigma_r = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu \left\{ \mu \left[ \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} - \nu^2 \omega(x) \right] - \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} \right\} \cos n \pi \xi; \quad (3, 8)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu \left\{ \mu \left[ \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} - \nu^2 \omega(x) \right] - \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} \right\} \cos n \pi \xi; \quad (3, 9)$$

$$\begin{aligned} \sigma_z = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu \left\{ (2 - \mu) \left[ \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} - \nu^2 \omega(x) \right] + \nu^2 \omega(x) \right\} \cos n \pi \xi; \end{aligned} \quad (3, 10)$$

$$\begin{aligned} \tau = \sigma_s \frac{d}{dr} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (1 - \mu) \left[ \frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} - \nu^2 \omega(x) \right] + \nu^2 \omega(x) \right\} \sin n \pi \xi. \end{aligned} \quad (3, 11)$$

Аналогично тому, как было показано раньше, уравнению (3, 7) удовлетворим, если положим:

$$\frac{d^2 \omega(x)}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\omega(x)}{dx} - \nu^2 \omega(x) = C_0 T_0(\nu x). \quad (3, 12)$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение, найдем функцию  $\omega(x)$

$$\omega(x) = C_2 T_0(\nu x) + C_0 T_0(\nu x) f(x), \quad (3, 13)$$

где

$$f(x) = \frac{x^2 - 1}{4} - \frac{1}{2} \int_1^x x_1 \frac{T_1^2(\nu x_1)}{T_0^2(\nu x_1)} dx_1.$$

Подставляя (3, 13) в формулы (3, 8), (3, 9), (3, 10), (3, 11), получим:

$$\sigma_r = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu [C_0 R_0(x) + C_2 R_2(x)] \cos n \pi \xi; \quad (3, 14)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu [C_0 \theta_0(x) + C_2 \theta_2(x)] \cos n \pi \xi; \quad (3, 15)$$

$$\sigma_z = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} \nu [C_0 z_0(x) + C_2 z_2(x)] \cos n \pi \xi; \quad (3, 16)$$

$$\tau = \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} [C_0 \tau_0(x) + C_2 \tau_2(x)] \sin n \pi \xi; \quad (3, 17)$$

где

$$R_0(x) = (\mu - 1) T_0(\nu x) - \nu^2 T_0(\nu x) f(x) + \frac{\nu}{x} T_1(\nu x) f(x) + \frac{T_0(\nu x)}{x} \frac{df(x)}{dx};$$

$$R_2(x) = -\nu^2 T_0(\nu x) + \frac{\nu}{x} T_1(\nu x);$$



$$\Theta_0(x) = \mu T_0(\nu x) - \frac{\nu}{x} T_1(\nu x) - \frac{T_0(\nu x)}{x} \frac{df(x)}{dx};$$

$$\Theta_2(x) = -\frac{\nu}{x} T_1(\nu x);$$

$$z_0(x) = (2 - \mu) T_0(\nu x) + \nu^2 T_0(\nu x) f(x);$$

$$z_2(x) = \nu^2 T_0(\nu x);$$

$$\tau_0(x) = (1 - \mu) T_1(\nu x) + \nu^2 T_1(\nu x) f(x) + \nu T_0(\nu x) \frac{df(x)}{dx};$$

$$\nu_2(x) = \nu^2 T_1(\nu x).$$

Для определения произвольных постоянных  $C_0$  и  $C_2$  в формулах (3, 14), (3, 15), (3, 16) и (3, 17) воспользуемся граничными условиями (3, 5). Граничные условия на боковой поверхности цилиндра будут выполнены, если мы потребуем выполнения следующих равенств (при  $\xi = 1$ ):

$$C_0 \tau_0(1) + C_2 \tau_2(1) = 0;$$

$$\nu [C_0 R_0(1) + C_2 R_2(1)] = k d_n,$$

где  $d_n$  — коэффициенты Фурье разложения внешней нагрузки. Из системы двух уравнений (3, 18) найдем произвольные постоянные  $C_0$  и  $C_2$ :

$$C_0 = \frac{k d_n \tau_2(1)}{\nu [R_0(1) \tau_2(1) - \tau_0(1) R_2(1)]}; \quad (3, 19)$$

$$C_2 = -\frac{k d_n \tau_0(1)}{\nu [R_0(1) \tau_2(1) - \tau_0(1) R_2(1)]};$$

Подставляя (3, 19) в (3, 14), (3, 15), (3, 16), (3, 17), получим следующие окончательные формулы для определения компонентов напряжений:

$$\sigma_r = k \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} d_n \frac{\tau_2(1) R_0(x) - \tau_0(1) R_2(x)}{\tau_2(1) R_0(1) - \tau_0(1) R_2(1)} \cos n\pi\xi; \quad (3, 20)$$

$$\sigma_\theta = k \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} d_n \frac{\tau_2(1) \Theta_0(x) - \tau_0(1) \Theta_2(x)}{\tau_2(1) R_0(1) - \tau_0(1) R_2(1)} \cos n\pi\xi; \quad (3, 21)$$

$$\sigma_z = k \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} d_n \frac{\tau_2(1) z_0(x) - \tau_0(1) z_2(x)}{\tau_2(1) R_0(1) - \tau_0(1) R_2(1)} \cos n\pi\xi; \quad (3, 22)$$

$$\tau = k \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} d_n \frac{\tau_2(1) \tau_0(x) - \tau_0(1) \tau_2(x)}{\tau_2(1) R_0(1) - \tau_0(1) R_2(1)} \sin n\pi\xi. \quad (3, 23)$$

После того, как получены расчетные формулы для компонентов напряжений, нужно вычислить:

а) главные напряжения  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ , и  $\sigma_z$  интенсивность напряжений в центре цилиндра, т. е. при  $r=0$ ,  $z=0$ ;

б) равнодействующую нормальных торцевых напряжений согласно формулы:

$$R_z = \int_0^a r \sigma_z dr = a^2 k \sigma_s \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n d_n \int_0^1 x \frac{\tau_2(1) z_0(x) - \tau_0(1) z_2(x)}{R_0(1) \tau_2(1) - \tau_0(1) R_2(1)} dx. \quad (3, 24)$$

Пусть внешняя нагрузка  $P_1(\xi)$  имеет вид

$$F_1(\xi) = \cos \frac{\pi}{2} \xi - \frac{2}{\pi}. \quad (3, 25)$$

Тогда

$$d_n = \int_0^1 \left( \cos \frac{\pi}{2} \xi \cos n\pi\xi - \frac{2}{\pi} \cos n\pi\xi \right) d\xi = \frac{4(-1)^{n+1}}{\pi(4n^2 - 1)}, \quad (3, 26)$$

где  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Так как ряд для функции  $F_1(\xi)$  быстро сходится, то в формулах для  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  будем ограничиваться двумя первыми членами в разложении Фурье, т. е. членами с  $n = 1, 2$ .

Кроме того, при вычислениях будем иметь в виду следующие асимптотические формулы для функции Бесселя (при малых значениях аргумента):

$$T_0(\nu x) \approx 1, \quad T_1(\nu x) \approx \frac{\nu x}{2}. \quad (3, 27)$$

Таблица 1

| $\nu$         | 0,314    | 0,628    | 1,256    |
|---------------|----------|----------|----------|
| $\tau_0(1)$   | 0,26306  | 0,53466  | 1,15750  |
| $\tau_2(1)$   | 0,01568  | 0,13015  | 1,19890  |
| $R_0(1)$      | -0,18314 | -0,23296 | -0,44049 |
| $R_2(1)$      | -0,05113 | -0,22697 | -1,31390 |
| $R_0(0)$      | -0,15449 | -0,11965 | -0,00040 |
| $R_2(0)$      | -0,04930 | -0,19719 | -0,78875 |
| $\Theta_0(0)$ | -0,15449 | -0,11965 | -0,00040 |
| $\Theta_2(0)$ | -0,04930 | -0,19719 | -0,78875 |
| $Z_0(0)$      | 1,64230  | 1,57260  | 1,33410  |
| $Z_2(0)$      | 1,09890  | 0,39438  | 1,57750  |

Таблица 2

Значения определенных интегралов, вычисленных по формуле Симпсона

| $\nu$                                             | 0,314  | 0,628  | 1,256  |
|---------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\int_0^1 x \frac{T_1^2(\nu x)}{T_0^2(\nu x)} dx$ | 0,0061 | 0,0231 | 0,0784 |
| $\int_0^1 x T_0(\nu x) dx$                        | 0,5062 | 0,5250 | 0,6054 |
| $\int_0^1 x^3 T(\nu x) dx$                        | 0,5536 | 0,2662 | 0,3203 |

Подставляя значения  $\tau_0(1)$ ,  $\tau_2(1)$ ,  $R_0(1)$ ,  $R_2(1)$ ,  $R_0(0)$ ,  $R_2(0)$ ,  $\Theta_0(0)$ ,  $\Theta_2(0)$ ,  $z_0(0)$ ,  $z_2(0)$  — из табл. 1 в (3, 20), (3, 21), (3, 22) и учитывая



коэффициенты ряда Фурье  $d_n$ , найдем численные значения главных напряжений в центре цилиндра, т. е. при  $r=0$ ,  $z=0$ .

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \kappa \sigma_s \left[ \frac{4}{3\pi} \frac{0,010546}{0,010580} - \frac{4}{15\pi} \frac{0,0986}{0,09103} \right] = 0,339 \kappa \sigma_s;$$

$$\sigma_z = \kappa \sigma_s \left[ \frac{4}{3\pi} \frac{-0,00019}{0,01058} - \frac{4}{15\pi} \frac{0,00619}{0,09103} \right] = -0,002 \kappa \sigma_s.$$

Следовательно, в центре цилиндра  $\sigma_r = \sigma_\theta$ , а  $\sigma_z < 0$ .

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2} =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(0,339 + 0,002)^2 + (-0,002 - 0,339)^2} \kappa \sigma_s = 0,341 \kappa \sigma_s.$$

Интенсивность напряжений  $\sigma_i$  очень мало отличается от  $\sigma_r = \sigma_\theta$ .

$$(R_z)_{\frac{a}{l}=0,1} = \left[ -\frac{4}{3\pi} \frac{0,00333}{0,01058} - \frac{4}{15\pi} \frac{0,01045}{0,09103} \right] a^2 \kappa \sigma_s = -0,003 a^2 \kappa \sigma_s.$$

Таким образом, при некотором  $\frac{a}{l}$ , близком к 0,1,  $R_z \approx 0$ . Это означает, что задача о равновесии цилиндра конечных размеров для данного распределения боковых нагрузок решена почти точно.<sup>2</sup>

В случае вращения цилиндра по инерции дифференциальные уравнения равновесия получатся включением в первое из двух уравнений равновесия центробежной силы, т. е. будем иметь:

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial r} + \frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} + \rho r \omega^2 = 0;$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau}{r} = 0.$$

Полагая, что

$$\sigma_r = \sigma - \frac{\rho r^2 \omega^2}{3},$$

уравнения равновесия приводим к виду

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{\sigma - \sigma_\theta}{r} = 0;$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau}{r} = 0.$$

Покажем это.

Пусть  $\sigma_r = \sigma + f(r)$ .

Подставляя в первое из двух уравнений равновесия, получим:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} + f'(r) + \frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{\sigma - \sigma_\theta + f(r)}{r} + \rho r \omega^2 = 0,$$

или перепишем в виде:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{\sigma - \sigma_\theta}{r} + f'(r) + \frac{f(r)}{r} + \rho r \omega^2 = 0.$$

<sup>2</sup> Данное решение легко можно распространить на случай наличия инерционных массовых сил от вращения цилиндра.

Полагая в последнем выражении

$$f'(r) + \frac{f(r)}{r} + \rho r \omega^2 = 0$$

и решая это дифференциальное уравнение, найдем одно частное решение

$$f(r) = -\frac{\rho r^2 \omega^2}{3}.$$

Итак, для  $\sigma_r$  получим:

$$\sigma_r = \sigma - \frac{\rho r^2 \omega^2}{3}.$$

Таким образом, задача сводится к изменению граничных условий. Согласно граничным условиям (1, 1), будем иметь:

$$\sigma - \frac{\rho a^2 \omega^2}{3} = F(z).$$

Следовательно, для  $\sigma$  получим условие:

$$\sigma(a) = \frac{\rho a^2 \omega^2}{3} + F(z).$$

Из граничного условия совершенно очевидно, что влияние силы инерции учитывается в коэффициентах ряда Фурье  $d_n$ .

Однако это можно было утверждать и заранее, так как инерционные силы имеют потенциал, а рассмотренные нами выше методы решения задач о равновесии упругого тела имеют место при любых массовых силах, имеющих потенциал. При этом изменяются только граничные условия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ионов В. Н. Применение вариационных методов к решению некоторых задач пространственной теории упругости в цилиндрических координатах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М., 1954.
2. Кузьмин Р. О. Бесселевы функции. М., 1935.
3. Ляв А. Математическая теория упругости. ОНТИ, М.—Л., 1935.
4. Попкович П. Ф. Теория упругости. Оборонгиз, Л.—М., 1939.
5. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений. Гостехиздат. М.—Л., 1950.
6. Тимошенко С. П. Теория упругости. Л., 1934.
7. Янке Е. и Эмде Ф. Таблицы функций с формулами и кривыми. Гостехиздат, 1949.

С. Б. Плиев

#### Сонлу өлчүлү эластики силиндрин мұвазинәти Һаггында

#### ХҮЛАСӘ

Индийә гәдәр сонлу силиндрин мұвазинәти Һаггындакы мәсәләнин дәгиг Һәлли верилмәмишдир. Бу мәгалә верилән харичи гүввәләрин тәсири алтында сонлу өлчүлү силиндрдә әмәлә кәлән кәркинлик вә деформасиянын тәдгиг олунмасына Һәср олунмушдур.

Сонлу өлчүлү силиндрин мұвазимәт мәсәләсинин Һәллини бәзи Һалларда дәгиг алмаг олур.



Бурада ики хала бахылмышдыр:

1. Бүтөв цилиндр.

2. Ичи бош цилиндр.

Һәр ики хал үчүн мувазинәтин дифференциал тәнликләри тәртиб эдилмиш вә верилән сәрһәд шәртләри дахилиндә мәсәлә һәлл эдилмишдир.

Белә ки, (3,6) биһармоник тәнлийи өдәйән кәркинлик функциясы үмүмиләшдирилмиш Фур'е  $\varphi = \sum_{n=1}^{\infty} A(r) \sin \frac{n\pi}{e} Z$  сырасы (3,6) шәклиндә

ахтарылып.

Һәр ики хал үчүн, кәркинлик функциясынын гиймәтини эластигийәт нәзәрийәсинин үмүми ганунда еринә язмагла, кәркинлик компонентләри тә'йин эдилмишдир.

М. АЛИЕВ, Г. АБДУЛЛАЕВ, Б. МИРЗОЕВ

## ПРОВОДИМОСТЬ р—п ПЕРЕХОДА СЕЛЕНОВЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ ПРИ СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ И РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

### Введение

Во всех типах современных селеновых выпрямителей выпрямление обусловливается образованием в них электронно-дырочного перехода [1]. Асимметрия тока получается вследствие того, что электропроводность приконтактного слоя (р—п перехода) сильно зависит от величины и направления приложенного напряжения.

В запирающем направлении сопротивление этого слоя в  $10^5$ — $10^6$  раз больше, чем сопротивление в прямом направлении. Поэтому в обратном направлении приложенное напряжение почти полностью садится на запирающем слое. Так как толщина р—п перехода составляет всего  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см и выпрямитель работает при 20—30 в, то в этом слое имеют место сильные электрические поля.

Опыты показывают, что в ряде р—п переходов знак температурного коэффициента сопротивления зависит от величины напряженности. При слабых полях с понижением температуры проводимость уменьшается. Начиная с некоторого поля происходит перемена знака этого коэффициента, т. е. понижение температуры приводит к резкому росту проводимости [1, 2, 3].

Это интересное явление почти не изучено, хотя имеет важное теоретическое и практические значения. Особый интерес представляет изучение эффекта сильного поля в селеновых выпрямителях, полупроводник в которых содержит разные примеси галонидов, которые вводятся в производство этих выпрямителей.

Знание механизма явления, приводящего к увеличению проводимости в обратном направлении в зависимости от температуры и влияния внешних факторов, даст возможность управлять этим явлением и расширить интервал рабочей температуры. р—п переходы являются благоприятными объектами для исследования эффекта сильного поля, так как, не имея специального источника высокого напряжения, можно создать поля порядка  $10^5$ — $10^6$  в/см; однако следует отметить, что в отличие от монокристаллов германия и кремния в селеновых выпрямителях количественный анализ полученных результатов осложняется тем, что оба полупроводника являются полукристаллическими, с разными ширинами запрещенных зон и другими физическими константами.



## Изготовление образцов и проведение эксперимента

Объектом исследования служили селеновые выпрямительные элементы, изготовленные следующим образом. На висмутированную алюминиевую подкладку путем испарения в вакууме был нанесен слой селена толщиной 50 м. Селен проходил первую кристаллизацию при 130°С в течение 30 минут, вторую—при 217°С в течение 5 минут. После кристаллизации на селен путем разбрызгивания наносился верхний электрод, состоящий из сплава кадмий—олово. Слой селена до нанесения верхнего электрода покрывался тонким слоем серы. Для этой цели шайбы с нанесенным на них селеном после второй кристаллизации помещались в серную атмосферу на несколько минут.

Для опытов были взяты пять серий образцов селеновых выпрямителей. В образцах первой серии применялся селен с чистотой 99,996%, а в остальных тот же селен имел примеси брома 0,016; 0,032; 0,065; 0,13%. Все они имели одинаковую рабочую площадь, равную 11,45 см<sup>2</sup>.

р—п переход в выпрямителях образовался при электрической формовке. Формовка проводилась однополупериодным выпрямленным напряжением. Вначале приложенное к выпрямителю в обратном направлении формирующее напряжение 10—15 в к концу формовки возрастало и стало 25—50 в. При этом не имело место сильного нагрева образцов. Максимальная температура была 70—90°С.

Выпрямители помещались в медный прямоугольный сосуд, снабженный герметической крышкой. Через крышки проходила эбонитовая трубка, в которой помещались выводы от верхнего электрода выпрямителей. В сосуд одновременно помещались четыре выпрямителя. Сам сосуд служил общим нижним электродом для всех образцов, так как они прикреплялись к стенке. Этим обеспечивался одновременно хороший теплообмен с окружающей средой. Во время работы в сосуд помещалась чашечка с хлористым кальцием для поглощения влаги.

Изменение температуры выпрямителя достигалось или помещением сосуда с ним в термостат, в котором температура регулировалась контактным термометром или помещением сосуда в тающий снег (0°С), в снег с поваренной солью (−19—20°С), в снег с хлористым кальцием (−55—60°С) и жидкий воздух (−183°С). При каждой температуре производились измерения силы тока, текущего через выпрямитель в обратном направлении при напряжениях на нем от 0,5 до 30 в.

Схема для снятия статической вольтамперной характеристики была та же, что и в работе [4].

Несмотря на сравнительную простоту экспериментальной установки, применяемой для снятия электрических характеристик выпрямителей, вследствие наличия ползучести тока довольно трудно получить строго воспроизводимые результаты без специальной методики.

Поэтому при измерениях тока в обратном направлении нами был принят следующий порядок: на выпрямитель подавалось максимальное напряжение, до которого предположено было вести измерения. После того, как обратный ток перестал изменяться, величина напряжения фиксировалась. После установления стационарной температуры начались измерения при разных напряжениях в направлении уменьшения напряжения.

## Результаты измерения

Измерения проводились на 15 образцах селеновых выпрямителей по три с каждой примесью. Все они дали аналогичные зависимости, поэтому для иллюстрации полученных закономерностей приводим только результаты по одному образцу каждой партии.

На рис. 1 показана зависимость  $\lg R$  от приложенного к выпрямителю напряжения  $\sqrt{U}$  в обратном направлении. Как видно из кривых, в интервале от +80° до −20°С и от 6 до 30 в зависимость  $\lg R$  от  $\sqrt{U}$  линейная, т. е. увеличение электропроводности в этом интервале следует по формуле.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{a \cdot \sqrt{U}}. \quad (1)$$

Опыты показали, что при более низких температурах увеличение электропроводности с полем усиливается и для того же образца получается линейная зависимость  $\lg R$  от  $U^2$  (рис. 2).

При температурах, указанных на кривых и в интервале напряжений от 20 до 30 в, электропроводность хорошо выражается следующей эмпирической формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{a \cdot U^2}. \quad (2)$$

Параметры  $\sigma_0$  и  $a$ , фигурирующие в формулах (1) и (2), зависят от природы р—п перехода, от примесей как в дырочном, так и в электронном полупроводниках и от температуры. Так как электронный полупроводник (CdS) для всех серий образцов был одинаков, то эти параметры зависели от содержания примесей брома в дырочном полупроводнике.

На рис. 3 приводится зависимость  $\lg R$  от  $\sqrt{U}$  для образца с примесью брома 0,065% в селене. Здесь при всех температурах, указанных на кривых, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, т. е. увеличение электропроводности с напряжением в интервале от 0,5 до 25 в следует по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{a \cdot \sqrt{U}}, \quad (3)$$

аналогичной формуле Френкеля с напряженностью поля. При высоких температурах отступление от закона Ома начинается при относительно

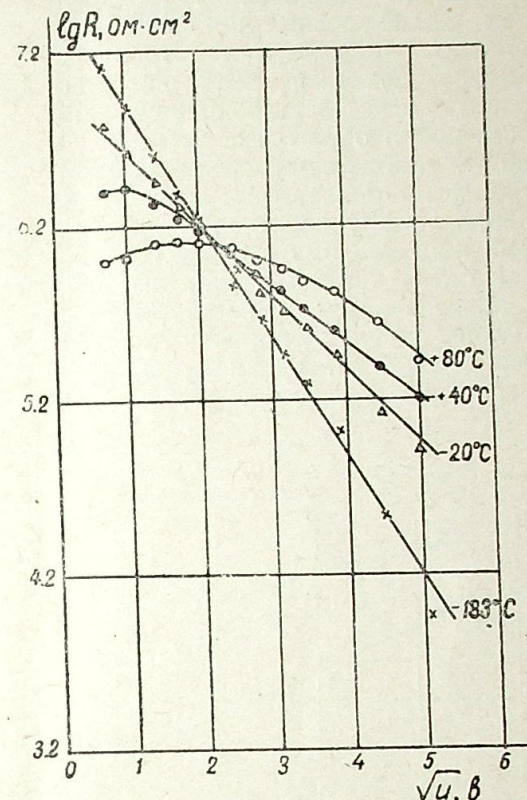


Рис. 1

Зависимость  $\lg R$  от обратного напряжения для выпрямителя—селена с чистотой 99,99%



но больших напряжениях. Например, при температуре  $+80^\circ\text{C}$  от 0,5 до 3 в хорошо соблюдается закон Ома.

Для выпрямителя с чистой селеном 99,996% без искусственных примесей при температуре  $40^\circ\text{C}$  и ниже уменьшение обратного сопротивления при малых напряжениях (до 6 в) более резко, чем при больших напряжениях. При температурах выше  $40^\circ\text{C}$ , наоборот, до 6 в электропроводность почти остается постоянной, т. е. подчиняется закону Ома, а затем начинает увеличиваться с напряжением  $\sqrt{U}$  по экспоненциальному закону [1].

Из этих кривых видно, что с повышением температуры наклон линий уменьшается. Таким образом, параметр  $\alpha$ , характеризующий скорость

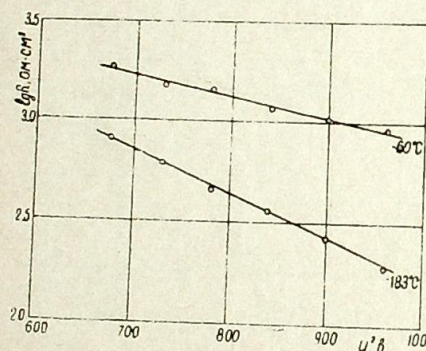


Рис. 2

Зависимость  $\lg R$  от квадрата обратного напряжения для выпрямителя—селена с чистой 99,996%

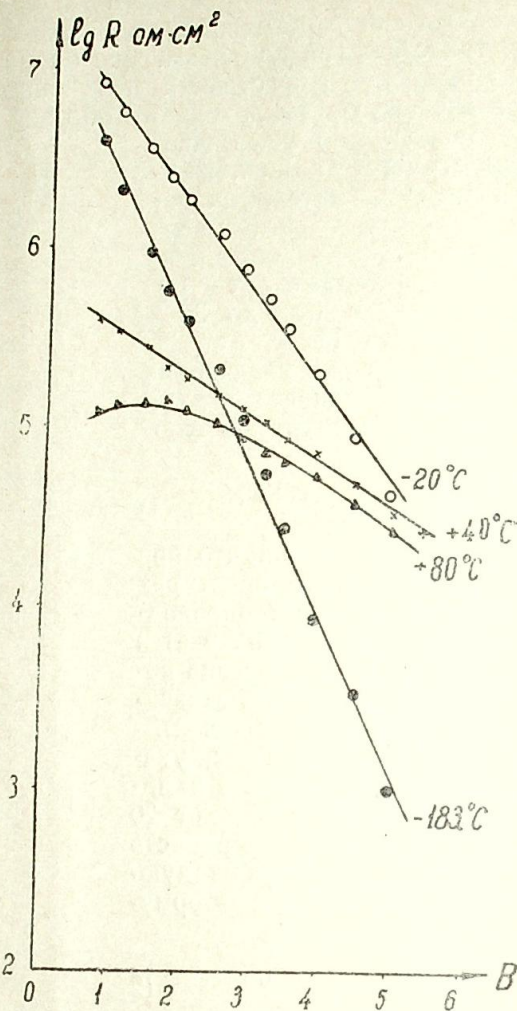


Рис. 3

Зависимость  $\lg R$  от корня квадрата обратного напряжения для выпрямителя с примесью брома в селене 0,065%

изменения электропроводности в области сильных полей, существенно зависит от температуры.

Опыты показали, что в случае примеси брома в селене как меньше 0,065%, так и больше нее, линейная зависимость  $\lg R$  от  $\sqrt{U}$  не нарушается (рис. 4, 5). При температуре жидкого воздуха ( $-183^\circ\text{C}$ ) для всех выпрямителей с примесью брома в селене имеет место пропорциональность  $\lg R$  от  $\sqrt{U}$ . С повышением температуры уменьшение запорного сопротивления с напряжением становится сильнее, чем это следует по формуле (3).

С уменьшением концентрации примесей скорость увеличения электропроводности запорного слоя с напряжением замедляется. Напри-

мер, для выпрямителей с примесью брома [в селене 0,016; 0,065 и 0,13% при температуре  $-183^\circ\text{C}$  параметра  $\alpha$ , определяемый из формулы (3), соответственно имеет значения: 0,915; 0,827 и 0,710 в  $\frac{1}{2}$ .

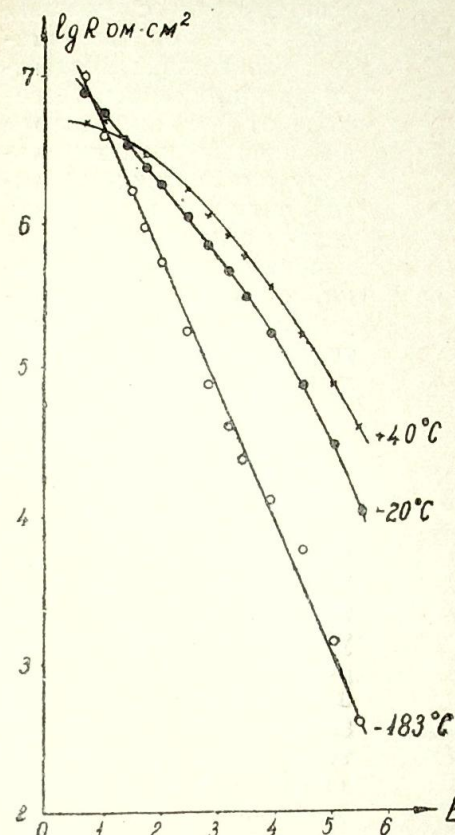


Рис. 4

Зависимость  $\lg R$  от корня квадрата обратного напряжения для выпрямителя с примесью брома в селене 0,016%

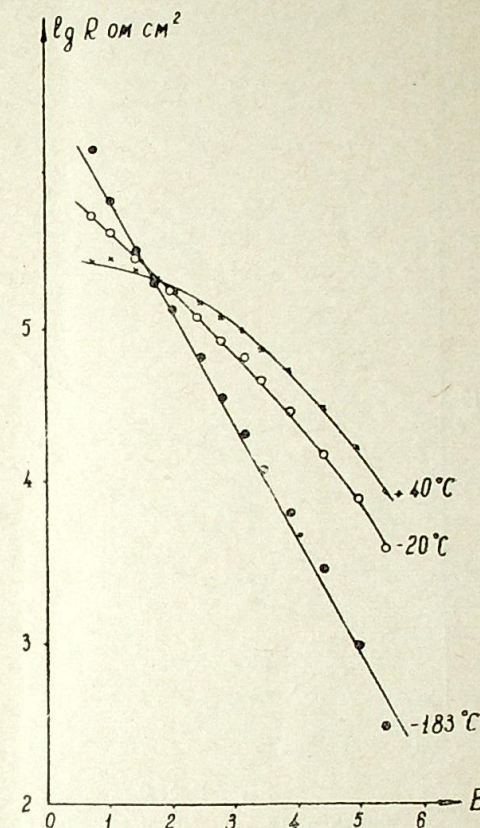


Рис. 5

Зависимость  $\lg R$  от корня квадрата обратного напряжения для выпрямителя с примесью брома в селене 0,13%

Что касается температурных коэффициентов обратных сопротивлений выпрямителей, то опыты показали, что изменение знака коэффициента сопротивлений для этих выпрямителей происходит при более низких напряжениях, чем для выпрямителей с селеном без примеси.

Из сопоставления кривых (рис. 6, 7) нетрудно заметить, что в области низких напряжений температурный коэффициент обратного сопротивления в интервале от  $-183^\circ$  до  $+80^\circ\text{C}$  отрицателен, при высоких напряжениях — положителен. При некоторых промежуточных значениях напряжений наблюдается переход отрицательного температурного коэффициента в положительный. Температура, при которой происходит этот переход, с повышением напряжения возрастает. Ход кривых до 30 в остался таким же.



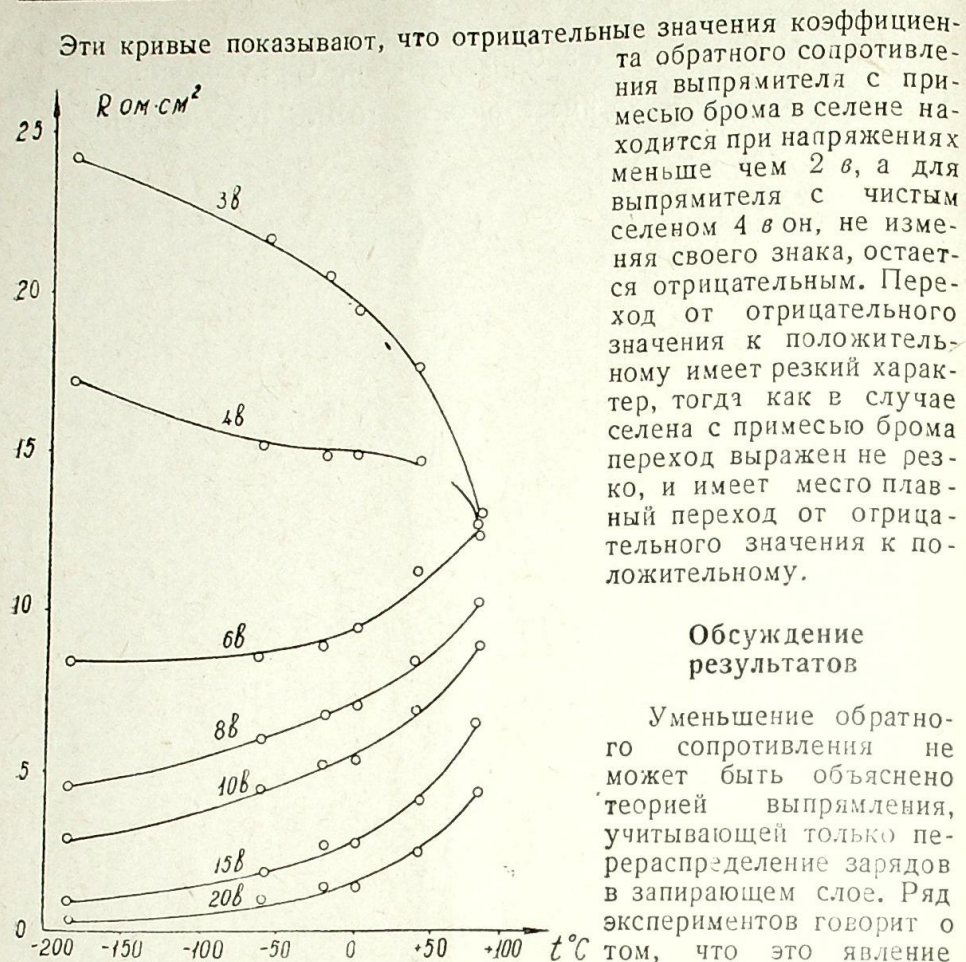


Рис. 6

Зависимость обратного сопротивления выпрямителя—селене с чистотой 99,996% при разных напряжениях в зависимости от температуры

к эффекту сильного поля, более сложное, чем в однородных полупроводниках, так как мы имеем контакт двух полупроводников с различными ширинами запрещенной зоны и разными физическими константами.

Некоторые авторы пытались объяснить увеличение электропроводности запирающего слоя силами изображения [5, 6]. Силы изображения позволяют объяснить максимум запирающего сопротивления и дальнейшее его понижение, хотя этот максимум значительно более пологий, чем наблюдается на опыте. Однако при еще большем напряжении запирающее сопротивление падает быстрее, чем это может быть обусловлено силами изображения. Поэтому естественно полагать, что здесь вступают в действие другие виды ионизации.

В настоящее время представляются четыре механизма, приводящие к росту числа носителей в сильных полях [7].

1. Термоэлектронная ионизация, когда электрическое поле облегчает тепловой отрыв электрона.

Эти кривые показывают, что отрицательные значения коэффициента обратного сопротивления выпрямителя с примесью брома в селене находится при напряжениях меньше чем 2 в, а для выпрямителя с чистым селеном 4 в он, не изменяя своего знака, остается отрицательным. Переход от отрицательного значения к положительному имеет резкий характер, тогда как в случае селена с примесью брома переход выражен не резко, и имеет место плавный переход от отрицательного значения к положительному.

#### Обсуждение результатов

Уменьшение обратного сопротивления не может быть объяснено теорией выпрямления, учитывающей только перераспределение зарядов в запирающем слое. Ряд экспериментов говорит о том, что это явление связано со своеобразным действием сильного поля при наличии перераспределения в выпрямителях носителей тока. Здесь механизмы, приводящие

2. Ударная ионизация, заключающаяся в освобождении связанных электронов вследствие столкновения с ними электронов, движущихся в зоне проводимости и накопивших большую энергию в поле.

3. Электростатическая ионизация путем туннельного эффекта, при этом под действием поля зоны наклоняются, электрону дается возможность без затраты энергии перейти в зону проводимости.

4. Сужение запрещенной зоны вследствие штракт-эффекта, это облегчает термоэлектронную ионизацию.

Вследствие ионизации полем может быть:

а) обогащение зоны проводимости электронами, перешедшими либо из катода, либо из примесных атомов;

б) обогащение нормальной зоны дырками, образовавшимися вследствие перехода электронов либо на анод, либо на примесные уровни;

в) переход электронов непосредственно из нормальной зоны в зону проводимости; при этом одновременно появляются электроны и дырки.

В обратном направлении в селеновых выпрямителях исключена возможность непосредственных переходов электрона из металлического катода в зону проводимости селена и дырок в заполненную зону электронного полупроводника, что может происходить на p-n контакте. Здесь эффект сильного поля имеет место во всем объеме тонкого электронного полупроводника и прилегающей к нему прослойки дырочного полупроводника.

Какой же из этих механизмов ионизации ответственен за рост проводимости запирающего слоя селеновых выпрямителей?

При высоких температурах до  $-20^{\circ}\text{C}$  и напряжениях от 6 до 30 в мы получали линейную зависимость  $\lg R$  от  $\sqrt{U}$  (рис. 1), т. е. хорошо выполняется формула Френкеля. При таких значениях напряжения толщина запирающего слоя изменяется от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  см [1], что дает напряженность  $10^5$  в/см. Естественно предполагать, что при таком значении поля происходит ударная ионизация.

Медленная скорость увеличения электропроводности запирающего слоя при высоких температурах, т. е. малый наклон кривых, объяс-

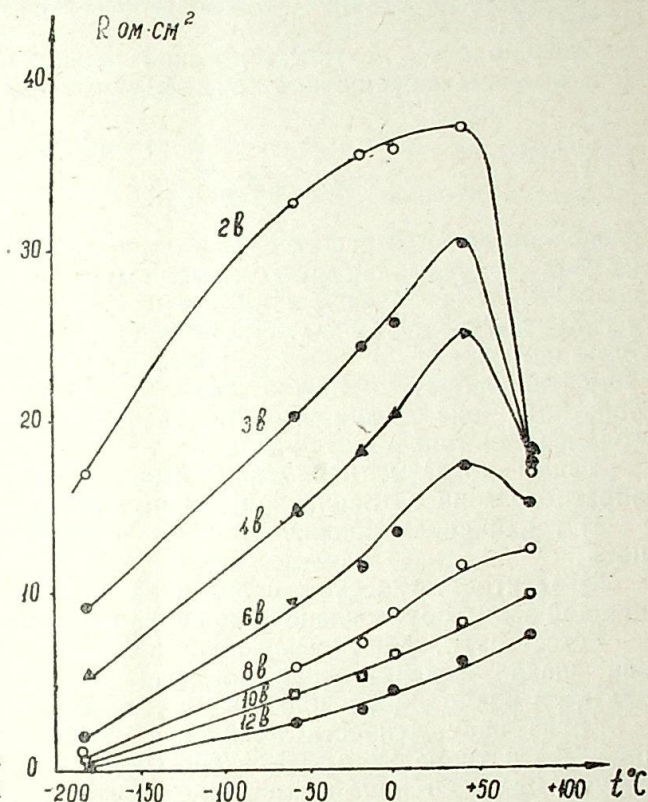


Рис. 7

Зависимость обратного сопротивления от температуры для выпрямителя с примесью брома в селене 0,016%



няется тем, что селен—полупроводник истощенный, подвижность при высоких температурах мала и, следовательно, число выбитых электронов из основной зоны с увеличением поля растет медленно.

При больших напряженностях, при низких температурах проводимость запирающего слоя стала сильнее зависеть от поля;  $\lg R$  оказался линейной функцией от  $U^2$ , т. е. зависимость сильнее, чем это следует даже из формулы Пуля. При этих значениях напряженности может проявляться электростатическая ионизация, при которой происходит отрыв электронов от атомов примеси или основного вещества путем туннельного эффекта.

Зависимость электростатической проводимости от напряженности  $E$  и ширины запрещенной зоны  $W$  имеет вид:

$$\sigma_{эл.} = \frac{e^2 \cdot E}{8 \pi \cdot h \cdot W} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot m \cdot a \cdot W^2}{h^2 e \cdot E}} \quad (4)$$

где  $a$ —постоянная решетки,  $m$ —масса электрона,  $h$ —постоянная Планка. Эта формула показывает, что электростатическая проводимость крайне чувствительна к изменению ширины запрещенной зоны ( $W$ ) и сильно зависит от поля. Если учесть, что с понижением температуры положение уровня химического потенциала сдвигается так, что  $W$  уменьшается, то можно сказать, что сравнительно резкий рост обратного тока с напряжением при пониженных температурах обуславливается туннель-эффектом.

Таким образом, перемена знака температурного коэффициента обратного сопротивления при сильных полях объясняется:

1) увеличением подвижности с понижением температуры и ростом поля;

2) электростатической ионизацией при суженной ширине запрещенной зоны, обусловленной понижением температуры.

Естественно, что сильное поле наклоняет зоны больше, и инверсия знака температурного коэффициента обратного сопротивления делается возможной и при высоких температурах.

Когда напряженность невелика, малый наклон зоны не может привести к туннельному эффекту. Поэтому требуется низкая температура, чтобы ширина запрещенной зоны стала уже.

Таким образом, смещение точки инверсии в зависимости от напряжения вызвано действием сильного поля и температуры на туннельный эффект в противоположных направлениях.

В этой работе не удалось установить количественную связь критических значений напряженности и температуры, при которых происходит инверсия температурного коэффициента обратного сопротивления с концентрацией примеси атомов брома.

Для решения этой задачи нами проводится дополнительный эксперимент.

### Выводы

1. Показано, что увеличение проводимости запирающего слоя в сильном поле в случае выпрямителя селеном без искусственных примесей брома слабее, чем с примесью брома.

2. Установлено, что введением примесей брома в селен можно варьировать зависимость сопротивления запирающего слоя от напря-

3. Изменение знака температурного коэффициента обратного сопротивления селеновых выпрямителей с примесью брома происходит сравнительно при меньших напряжениях и высоких температурах, чем без искусственной примеси.

4. Явление возрастания проводимости запирающего слоя при определенных напряжениях с понижением температуры не объясняется ни одной из существующих теорий выпрямления.

5. Полученные эмпирические формулы дают основание думать, что механизм этого явления заключается в ионизации примесных и основных атомов полем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Г. Б. Докторская диссертация. Библиотека ЛФТИ АН СССР, 1953.
2. Абдуллаев Г. Б. и Алиев М. Г. Труды Института физики и математики АН Азерб. ССР, т. 8, 1956.
3. Абдуллаев Г. Б., Ахундов Г. А. и Алиев М. Г. „АН Азерб. ССР“, т. XII, № 11, 1956.
4. Абдуллаев Г. Б. и Алиев М. Г. „Изв. АН Азерб. ССР“ № 5, 1955.
5. Губанов А. И. ЖТФ, т. XXIV, в. 2, 1954.
6. Губанов А. И. Теория выпрямляющего действия полупроводников. Гостехтеориздат, 1956.
7. Волькенштейн Ф. Ф. Электропроводность полупроводников. Гостехтеориздат, 1947.

М. Алиев, Г. Абдуллаев, Б. Мирзоев

Селен дүзлэндиричилэринин р—п кечидинин гүвэтли саһә  
вә мұхтәлиф температураларда кечиричилиий

### ХҮЛАСӘ

Мүасир селен дүзлэндиричилэринин бүтүн типлэриндә дүзлэндирмә электрон-дешик кечидинин яранмасы илә әлагәдардыр [1]. Чәрәянын асимметриясы электродяны тәбәгәнин электрик (р—п кечидинин) кечиричилиийнин гиймәт вә истигамәтиндән сон дәрәчә асылы олмасы нәтижәсиндә баш верир.

Бағлайычы истигамәтдә бу тәбәгәнин мугавимәти дүз истигамәтә нисбәтән  $10^5$ — $10^6$  дәфә чохдур. Буна көрә дә әкс истигамәтдә тәтбиг олунмуш кәркинлийин әсас һиссәси бағлайычы тәбәгәдә дүшүр. р—п кечидинин галынлығы  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см вә дүзлэндиричи 20—30 вольт кәркинликләрдә ишләдийи үчүн бу тәбәгәдә гүвәтли электрик саһәси яраныр.

Тәчрүбәләр көстәрир ки, бир сыра р—п кечиди мугавимәтинин температура әмсалы саһәнин гиймәтиндән асылыдыр. Кичик кәркинликләрдә температура ашағы дүшдүкчә кечиричилик азалыр. Саһәнин мүййән гиймәтиндә бу әмсал өз ишарәсини дәйишир. Башга сөзлә, температуранын ашағы дүшмәси кечиричилиийин кәскин артмасына сәбәб олур [1, 2, 3].

Бу марағлы һадисәнин һәм нәзәри вә һәм дә тәчрүби әһәмийәтә малик олмасына бахмаяраг, демәк олар ки, о өйрәнилмәмишдир. Гүвәтли саһә эффектинин, ярымкечиричи дахилиндә мұхтәлиф мигдарда һаллокен ашғары олдуғу һалда, селен дүзлэндиричилэриндә өйрәнилмәси хүсусән марағлыдыр.







Х. И. МАМЕДОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

### Введение

Все имеющиеся в литературе данные о флуоресценции нефти свидетельствуют о том, что вещества, вызывающие флуоресценцию в видимой области, входят в состав высококипящей (выше  $300^{\circ}\text{C}$ ) фракции нефти. Имеются указания на то, что свечение нефти в видимой области спектра обусловлено смолистыми веществами [5]; разная окраска свечения объясняется как соотношением концентраций присутствующих двух групп—низкомолекулярных и высокомолекулярных смол [4], так и природой последних.

Однако высказанные в такой форме утверждения не указывают конкретных веществ, флуоресцирующих в видимой области спектра.

Цель настоящей работы—выяснить возможность применения люминесцентного метода анализа для исследования нефтепродуктов и получить некоторые сведения о типах флуоресцирующих молекул, входящих в состав масляной фракции нефти. Изучение флуоресценции высокомолекулярных фракций нефти позволяет решить вопрос о природе флуоресцирующих молекул, входящих в состав нефти, и может представить определенный практический интерес. Этот вопрос успешно может решаться путем совместного применения двух взаимно дополняющих методов: с одной стороны—разделением сложных смесей нефтепродуктов на узкие составляющие фракции нефти, с другой стороны—исследованием суммарного излучения неразделенных смесей. Хотя в последнем случае спектры флуоресценции очень сложны, тем не менее выявление картины флуоресценции в таком виде весьма существенно, так как применение флуоресценции в нефтяной геологии, в основном, опирается на флуоресценцию сырых нефтей и вытяжек из пород рассеянных битумов.

### 1. Методика и объект исследования

При исследовании сложных объектов, например, масляной фракции нефти, больший или меньший успех в работе определяется как удачным выбором методики, так и рациональным ее видоизменением. Разделение масляной фракции на ее составляющие компоненты физико-химическими методами в настоящее время еще недостаточно совершенно; в лучшем случае, конечные продукты получаются в виде



Х. И. МАМЕДОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

### Введение

Все имеющиеся в литературе данные о флуоресценции нефти свидетельствуют о том, что вещества, вызывающие флуоресценцию в видимой области, входят в состав высококипящей (выше  $300^{\circ}\text{C}$ ) фракции нефти. Имеются указания на то, что свечение нефти в видимой области спектра обусловлено смолистыми веществами [5]; разная окраска свечения объясняется как соотношением концентраций присутствующих двух групп—низкомолекулярных и высокомолекулярных смол [4], так и природой последних.

Однако высказанные в такой форме утверждения не указывают конкретных веществ, флуоресцирующих в видимой области спектра.

Цель настоящей работы—выяснить возможность применения люминесцентного метода анализа для исследования нефтепродуктов и получить некоторые сведения о типах флуоресцирующих молекул, входящих в состав масляной фракции нефти. Изучение флуоресценции высокомолекулярных фракций нефти позволяет решить вопрос о природе флуоресцирующих молекул, входящих в состав нефти, и может представить определенный практический интерес. Этот вопрос успешно может решаться путем совместного применения двух взаимно дополняющих методов: с одной стороны—разделением сложных смесей нефтепродуктов на узкие составляющие фракции нефти, с другой стороны—исследованием суммарного излучения неразделенных смесей. Хотя в последнем случае спектры флуоресценции очень сложны, тем не менее выявление картины флуоресценции в таком виде весьма существенно, так как применение флуоресценции в нефтяной геологии, в основном, опирается на флуоресценцию сырых нефтей и вытяжек из пород рассеянных битумов.

### 1. Методика и объект исследования

При исследовании сложных объектов, например, масляной фракции нефти, больший или меньший успех в работе определяется как удачным выбором методики, так и рациональным ее видоизменением. Разделение масляной фракции на ее составляющие компоненты физико-химическими методами в настоящее время еще недостаточно совершенно; в лучшем случае, конечные продукты получаются в виде



многокомпонентной смеси соединений, близких по типу структуры молекул и по значению некоторых физико-химических констант. Поэтому мы дополнили существующую методику исследования спектров люминесценции последовательным изменением длины волны возбуждающего света; при этом, очевидно, при каждом возбуждении будут давать свечение, в основном, те компоненты смеси, по отношению к которым возбуждение является стоксовским. Естественно, что метод возбуждения разными длинами волн дает хорошие результаты только в том случае, если спектры возбуждения компонентов изучаемой смеси полностью не накладываются друг на друга. Флуоресцирующие молекулы, входящие в состав масляных фракций нефти, имеют различную структуру и поэтому могут иметь различные спектры возбуждения. Следовательно, при определенном возбуждении [1], выделяя из спектра источника излучения определенную линию или область, часто можно избежать возбуждения некоторых флуоресцирующих компонентов в многокомпонентной системе. Вследствие этого, можно получать избирательную флуоресценцию компонентов определенных классов соединений; при этом соединения других классов, присутствующих в смеси, могут оставаться нефлуоресцирующими.

В результате проведенных экспериментов нами было установлено, что специфический характер спектров флуоресценции нефти выявляется, в основном, в разбавленных растворах. В нефти, не разбавленной растворителем, под влиянием окрашенных компонентов и наличия тушения<sup>1</sup> спектр флуоресценции искажается (деформируется). Потребовалось, поэтому, подобрать такую концентрацию нефти, при которой ее окрашенные компоненты оказывали наименьшее влияние на интенсивность флуоресценции. Концентрации подбирались таким образом, чтобы при двухкратном разбавлении, минимально окрашенного раствора распределение интенсивностей в спектре флуоресценции оставалось практически без изменений. Исследования спектров флуоресценции проводились на спектрографе с фотоэлектрическим приемным устройством. Прибор представляет собой выходной коллиматор с фокусным расстоянием 800 мм к спектрографу, снабженный двумя фотоумножителями—ФЭУ-17 и ФЭУ-22 и усилителем. После усиления спектр записывается с помощью зеркального гальванометра на фотобумагу.

## 2. Зависимость спектра суммарного излучения нефтей и нефтепродуктов от длины волны возбуждающего света

а) Флуоресценция нефти. При возбуждении флуоресценции растворов нефти разными длинами волн, в частности ртутными линиями 313, 365, 405, 436 мμ, в спектрах свечения выявляются очень слабо выраженные диффузные максимумы, которые обусловлены люминесцирующими компонентами данной смеси. Как будет видно из последующего изложения, возникновение указанных максимумов не случайно, а связано с излучением компонентов нефти. Прежде чем искать связь этих полос с определенными соединениями сложных смесей, обратим внимание на некоторую закономерность, наблюдаемую в этом сложном спектре при изменении длины волны возбуждающего света.

<sup>1</sup> Причина "тушения" люминесценции нефти очень сложна. Этот термин употребляется здесь не в обычном смысле.

Из рис. 1 видно, что в спектре распределения энергии люминесценции раствора нефти, при возбуждении линией 313 мμ, с коротковолновой стороны выявляются полосы при 405—410, 430, 450—470 мμ (кривая 1); интенсивность свечения по мере перехода в сторону длинных волн постепенно уменьшается и на общем фоне не удается обнаружить никакой структуры. Те же максимумы в спектре флуоресценции возбуждаются линией 365 мμ (кривая 2), но, в отличие от предыдущей кривой, выявленные здесь полосы с коротковолновой стороны становятся более четкими. По-прежнему длинноволновая часть кривой менее характерна. При возбуждении раствора нефти более длинноволновой линией, например, 405 мμ, распределение энергии по спектру (кривая 3) сильно изменяется, по сравнению с предыдущими двумя кривыми, и в спектре проявляются широкие диффузные максимумы: 415—420, 445—450, 465, 495—500 мμ. Кривая распределения энергии, при возбуждении линией 405 мμ, характерна тем, что незаметные на общем фоне максимумы предыдущих кривых здесь выражены более отчетливо.

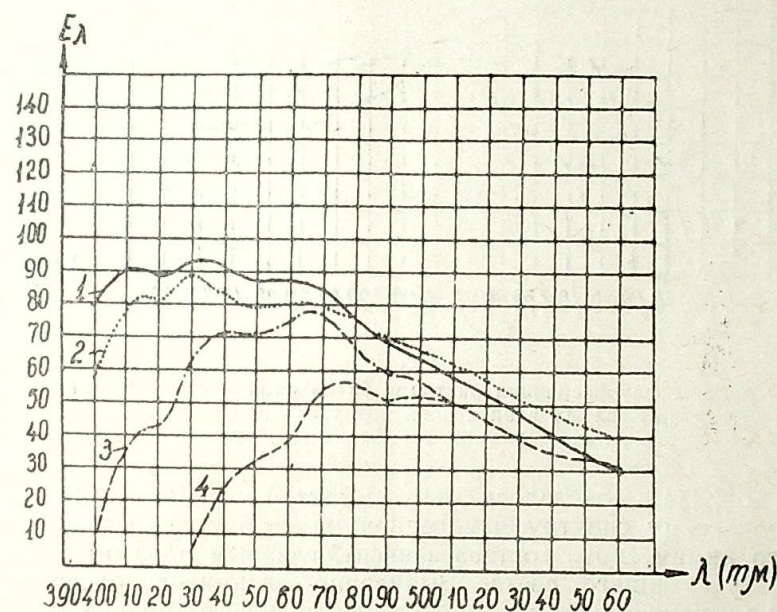


Рис. 1

Спектры флуоресценции раствора сагайдакской нефти в изооктане при разных длинах волн возбуждающего света  
1— $\lambda=313$  мμ; 2— $\lambda=365$  мμ; 3— $\lambda=405$  мμ; 4— $\lambda=436$  мμ.

Для некоторых широких полос при изменении длины волны возбуждающего света наблюдается смещение центра полосы в длинноволновую сторону спектра. Так, при возбуждении флуоресценции линией 436 мμ максимумы 455—460, 475, 500—510 мμ смещены по отношению к полосам кривой 3.

Интересно то, что аналогичная зависимость распределения энергии от длины волны возбуждающего света наблюдается для раствора нефти из другого месторождения, с хорошим совпадением положения полос и соотношения интенсивности (рис. 2). Казалось бы, что зависимость спектра от длины волны возбуждающего света для такой многокомпонентной системы, как нефть, не является неожиданным



результатом. Но для двух нефтей различного месторождения, с различным химическим составом присутствие одних и тех же характерных полос, при возбуждении соответствующими линиями, является несколько необычным. По-видимому, это вызвано тем, что нефти различных месторождений, хотя и могут сильно отличаться по относительному количеству флуоресцирующих компонентов, но по своей химической природе эти последние в разных нефтях одинаковы или близки между собой.

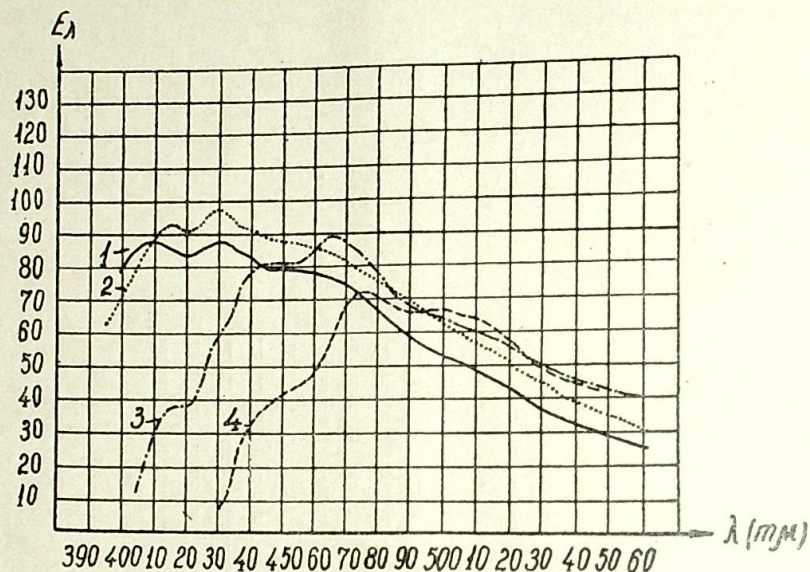


Рис. 2

Спектры флуоресценции раствора битумовской нефти в изооктане при разных длинах волн возбуждающего света  
1— $\lambda=313$  мμ; 2— $\lambda=365$  мμ; 3— $\lambda=405$ ; 4— $\lambda=436$  мμ.

Таким образом, оказалось, что характер кривой распределения энергии по всему спектру флуоресценции двух исследованных нефтей различного химического состава зависит, главным образом, от длины волны возбуждающего света. Выявление на кривой распределения энергии по спектру для двух различных нефтей одних и тех же характерных максимумов, при соответствующей длине волны возбуждающего света, указывает на то, что основные ярко флуоресцирующие компоненты обеих нефтей одинаковы.

Различные типы молекул, входящих в состав люминесцирующих компонентов нефти, могут отличаться друг от друга не только по количественному содержанию, но и по свойствам флуоресценции, а именно, по выходу свечения, по длительности флуоресценции и т. д. Перечисленные характеристики молекул могут быть использованы для определения химической природы флуоресцирующих соединений, входящих в состав нефти. Интенсивность флуоресценции смесей соединений в достаточно разбавленных растворах является функцией количества и качества флуоресцирующих компонентов. Наиболее важной характеристикой флуоресцирующих соединений, входящих в состав нефти, находящихся в одинаковых условиях, по-видимому, является выход излучения. Следовательно, если при соответствующих условиях

выход одних групп соединений сильно отличается от выхода остальных соединений смеси, то в результате легко выявляется наиболее ярко люминисцирующие компоненты на общем фоне свечения других составляющих. Так, если на небольшом участке спектра флуоресценции имеется вероятность наложения полос ряда соединений, входящих в состав флуоресцирующей многокомпонентной системы, то на спектрограмме в этой области отчетливо выявляются полосы, принадлежащие компонентам, обладающим свечением высокой яркости, а менее ярко флуоресцирующие составляющие создают неравномерный фон.

б) Флуоресценция масла. Масляные фракции являются весьма сложными смесями высокомолекулярных соединений нефти и при решении вопроса о структурно-групповом, не говоря уже об индивидуальном углеводородном составе их, оптическим методам исследования принадлежит очень большая роль. Однако возможности оптических методов исследования используются все еще в недостаточной степени. В частности, имеется очень мало сведений о спектрах флуоресценции.

Распределение энергии в спектре флуоресценции масляных фракций нефти в растворе зависит в значительной степени от их концентрации — с уменьшением концентрации масла интенсивность свечения в коротковолновой области растет быстрее, чем в длинноволновой, до определенного концентрационного предела; при дальнейшем разбавлении раствора не наблюдается больше общих изменений в спектрах. Хорошо проявляются в спектрах флуоресценции широкие диффузные максимумы 410, 430 мμ. Изменение концентрации в сильно разбавленных растворах не вызывает деформации кривой распределения энергии по спектру.

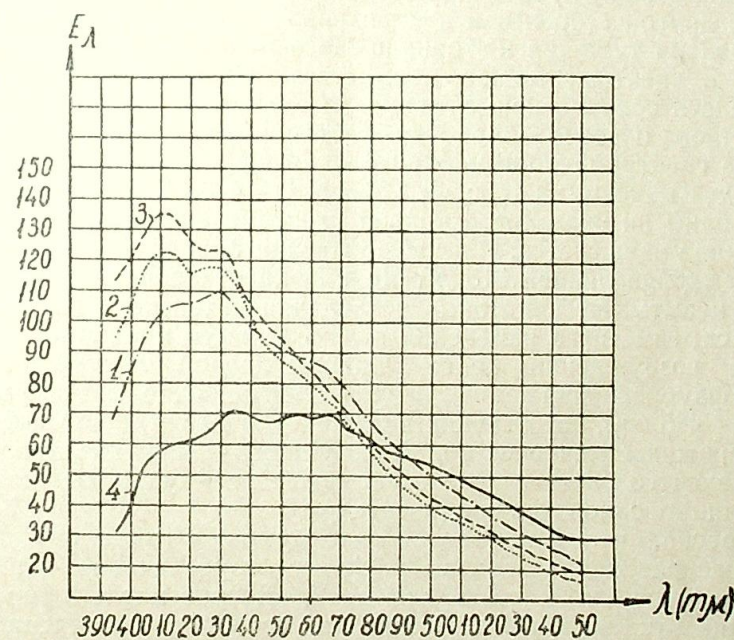


Рис. 3

Изменение спектра раствора обессмоленного масла в изооктане при изменении концентрации масла:

1— $c=10^{-2}$ ; 2— $c=10^{-3}$ ; 3— $c=10^{-4}$  г/мл; 4—при температуре жидкого азота ( $c=10^{-3}$  г/мл)



На рис. 3 (кривые 1, 2, 3) показано изменение кривой распределения энергии по спектру от концентрации масла в растворе. Уменьшение интенсивности коротковолновой полосы спектра флуоресценции, наблюдающееся при увеличении концентрации, по-видимому, вызывается вторичной абсорбцией. Так как понижение температуры для растворов многих веществ приводит к заметному сужению полос флуоресценции, нами были исследованы спектры флуоресценции растворов масла при температуре жидкого азота (рис. 3, кривая 4). Оказалось, однако, что при низкой температуре сужения полос флуоресценции не наблюдается, наоборот, полосы расплываются и становятся менее характерными.

Сильные изменения в характере кривой распределения энергии по спектру раствора масла при низкой температуре, объясняется тем, что низкая температура, во-первых, создает благоприятные условия для развития флуоресценции у менее способных к изучению компонентов масляной фракции, во-вторых, способствует развитию у молекул, наряду с кратковременным свечением, длительного свечения, которое в результате наложения создает дополнительные осложнения структуры спектра.

Предполагая, что в масляной фракции присутствуют люминесцирующие компоненты разных структур, мы попытались при помощи метода возбуждения разными длинами волн получить более характеристические спектры, а затем при помощи этих спектров выявить некоторые общие закономерности в этой многокомпонентной системе. Концентрации масла для выявления полос, характерных для различных молекул родственных структур, при возбуждении разными длинами волн выбирались исходя из тех соображений, что сильно разбавленные растворы менее пригодны, так как содержащиеся в масле в небольших количествах флуоресцирующие компоненты могут не проявляться, и что, с другой стороны, в концентрированных растворах, в результате развития тушения и вторичной абсорбции, истинное распределение энергии в спектрах может искажаться. Поэтому в наших опытах применялась средняя концентрация масла  $10^{-2}$  г/мл. При возбуждении раствора обессмоленного масла ( $10^{-2}$  г/мл) в изоктане линией 313 мμ в спектре флуоресценции с коротковолновой стороны наблюдаются два максимума (рис. 4, кривая 1) — 405, 430 мμ; с увеличением длины волны интенсивность кривой распределения энергии по спектру постепенно уменьшается. При возбуждении линией 365 мμ, в отличие от возбуждения линией 313 мμ, первый коротковолновый максимум в спектре испытывает некоторые ослабления интенсивности и несколько смещается; заметного изменения в другой части кривой не наблюдается. При возбуждении более длинноволновой линией (405 мμ) в спектре флуоресценции явно выявляются широкие максимумы (435—440, 455—465 мμ), которые при возбуждении более короткими длинами волн выражены менее четко. Дальнейшее увеличение длины волны возбуждающего света способствует более ясному выявлению максимумов в длинноволновой области спектра.

Интересно, что положение максимумов и характер изменения кривой распределения энергии по спектру с увеличением длины волны возбуждающего света совпадают для растворов масла и сырой нефти. Небольшие отклонения в характере их кривой распределения энергии наблюдаются лишь в длинноволновой области.

По-видимому, подобие спектров флуоресценции растворов масла и сырой нефти указывает на то, что компоненты сырой нефти, вызывающие флуоресценцию в спектральной области 380—500 мμ, входят, в основном, и в состав масляной фракции нефти.

в) Флуоресценция моноциклической ароматической фракции. Для выявления химической природы и структурных особенностей соединений, вызывающих флуоресценцию обессмоленного масла, нами была исследована флуоресценция основных групп углеводородов, выделенных из масла с помощью хроматографического метода, а именно моноциклических и конденсированных бициклических ароматических углеводородов.

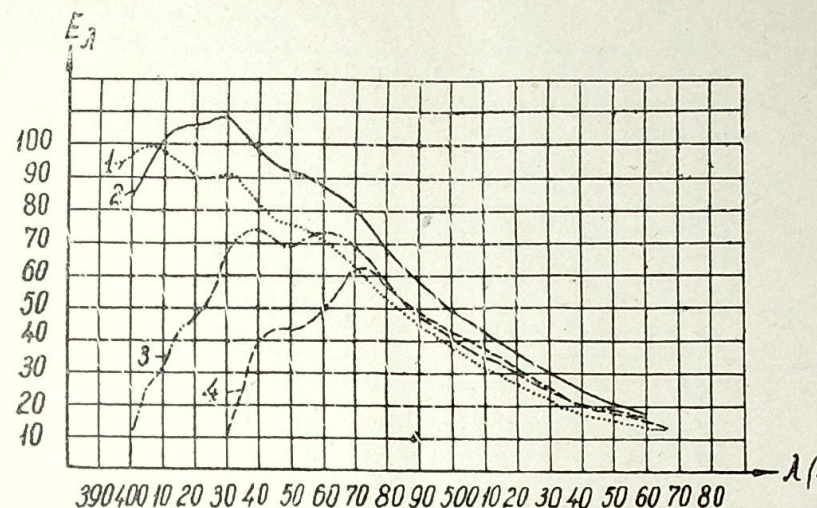


Рис. 4

Спектры флуоресценции раствора обессмоленного масла при разных длинах волн возбуждающего света  
1— $\lambda=313$  мμ; 2— $\lambda=365$  мμ; 3— $\lambda=405$  мμ; 4— $\lambda=436$  мμ.

Изучение флуоресценции моноциклических ароматических соединений привело к некоторым необычным результатам: оказалось, что при больших концентрациях их в растворе они заметно флуоресцируют в видимой области, а при дальнейшем разбавлении раствора свечение сильно ослабляется.

При концентрации этой фракции в  $10^{-2}$  г/мл наблюдается слабое свечение, яркость которого по мере дальнейшего разбавления раствора уменьшается. Это указывает на то, что эти соединения в очень малом количестве присутствуют во фракции моноциклических ароматических углеводородов.

Тем не менее, наше внимание привлекали некоторые интересные особенности, наблюдаемые в спектрах флуоресценции этой фракции до обработки перекисью водорода с целью удаления содержащихся в них сернистых соединений и после такой обработки, в результате которой содержание серы в фракции снизилось с 1,92 до 0,54%. Распределение энергии по спектру при комнатной температуре необессеренной фракции (рис. 5, кривая 1) радикально отличается от распределения для обессеренной фракции (кривая 2).

Хорошо выраженные интенсивные максимумы на спектре с коротковолновой стороны (405, 428 мμ) у фракции после обессерения становятся значительно менее интенсивными, и в спектре обессеренной фракции с длинноволновой части возвышается очень широкий максимум (460—470 мμ). В спектре необессеренной фракции при низкой температуре диффузные широкие максимумы становятся достаточно



узкими и на общем фоне выражены сильно по сравнению с полосами при комнатной температуре (кривая 3).

Очень большое сходство выявляется в спектрах флуоресценции необессеренной и обессеренной фракций при температуре жидкого азота, т. е. явление, обратное наблюдающемуся при комнатной температуре.

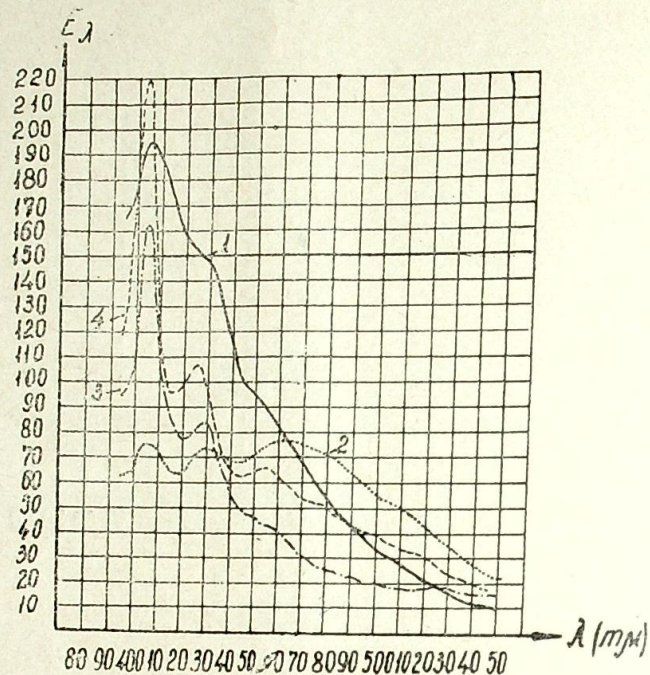


Рис. 5  
Спектры флуоресценции фракций  
при комнатной температуре:  
1—необессеренная; 2—обессеренная;  
при температуре жидкого азота:  
3—необессеренная; 4—обессеренная

В результате обессеривания наблюдается сильное изменение в спектре, при комнатной температуре, моноциклической ароматической фракции, при низкой температуре выражается лишь небольшим смещением всего спектра обессеренной фракции по отношению к необессеренной в стороны коротких длин волн.

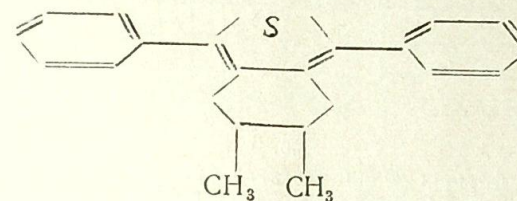
Принимая во внимание моноцикличность (по данным химического анализа) и сильное влияние обессеривания на характер спектров флуоресценции, а также проявление свечения в видимой области, можно утверждать, что серосодержащая группа атомов—хромофорная, связана с наличием в моноциклической ароматике небольших примесей систем с конденсированным ядром, в котором могут участвовать и гетероциклы, содержащие атом серы.

Нам не удалось найти в литературе исследования спектров флуоресценции изолированной моноциклической ароматики, связанной с серосодержащими группами атомов, которые были бы сходны с нашими фракциями. В работе [7] имеется указание, что если два бензольных кольца конденсированы с помощью цикла, содержащего гетероатом O, S или N, то их полосы излучения смешаются в длинноволновую сторону при переходе от кислорода к сере и далее к азоту.

При сравнении формы спектра флуоресценции моноциклической фракции с веществами сергисто-моноароматических соединений выяснилось, что она очень сходна с 1,3-дифенил-, 5,6-диметилдигидробензофураном [6]. По отношению к спектру последнего наблюдаемые полосы фракций смещены в длинноволновую область. По-видимому, смещение вызвано тем, что у аналогичного соединения, входящего в состав фракции, гетероатомом является не кислород, а сера.

Далее авторами указанных работ утверждается, что введение метильных групп в положения 5, 6 практически не влияет на спектр флуоресценции. Вероятно, последнее обстоятельство благоприятно влияет на резкое проявление полос 405, 428  $m\mu$ , которые могут в результате наложения нескольких гомологов яснее проявляться в сложной смеси соединений.

Следовательно, можно предполагать, что характерные полосы 405, 428  $m\mu$  в спектре моноциклической ароматики принадлежат соединению такого типа:



(1, 3-дифенил, 5, 6-диметилдигидробензотиофен).

г) Флуоресценция бициклической ароматической фракции. Немалый интерес представляет бициклическая ароматическая фракция, полученная из этого же масла. Как сама фракция конденсированных бициклических ароматических углеводородов, так и ее растворы обладают очень яркой флуоресценцией. При разбавлении до  $10^{-3}$  г/мл концентрации яркость излучения заметно усиливается. При дальнейшем разбавлении интенсивность свечения постепенно ослабляется. Это обстоятельство указывает на то, что флуоресцирующая бициклическая ароматика является одной из основных компонентов масляной фракции.

Прежде чем попытаться выяснить структуру бициклических ароматических соединений, рассмотрим некоторые особенности свечения этой фракции. Основные интенсивные максимумы на кривой распределения энергии по спектру бициклической ароматической фракции лежат с коротковолновой стороны при 410, 430  $m\mu$ , и с увеличением длины волны кривая постепенно падает. Для раствора бициклической ароматической фракции тоже наблюдается зависимость спектра от длины волны возбуждающего света. Замечательно, что закономерность в спектре обессмоленного неразделенного масла при увеличении длины волны возбуждающего света повторяется без каких-либо отклонений и для бициклической ароматической фракции.

На рис. 6 показана зависимость спектра флуоресценции от длины волны возбуждающего света для раствора бициклической ароматики.

Совпадение положения максимумов, при соответствующей длине волны возбуждающего света для растворов бициклической ароматики (рис. 6) и неразделенного масла (рис. 4) и общий характер изменения обеих сравниваемых кривых указывает на то, что фракция бициклических ароматических углеводородов является основным люминесцирующим компонентом масляной фракции нефти.



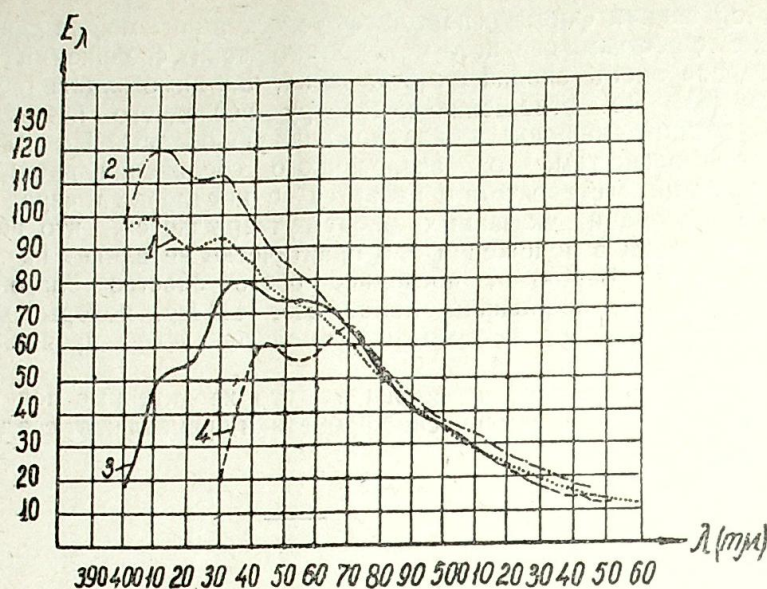


Рис. 6

Спектры флуоресценции раствора фракции бициклической ароматики при разных длинах волн возбуждающего света  
1— $\lambda=313$  мμ; 2— $\lambda=365$  мμ; 3— $\lambda=405$  мμ; 4— $\lambda=436$  мμ.

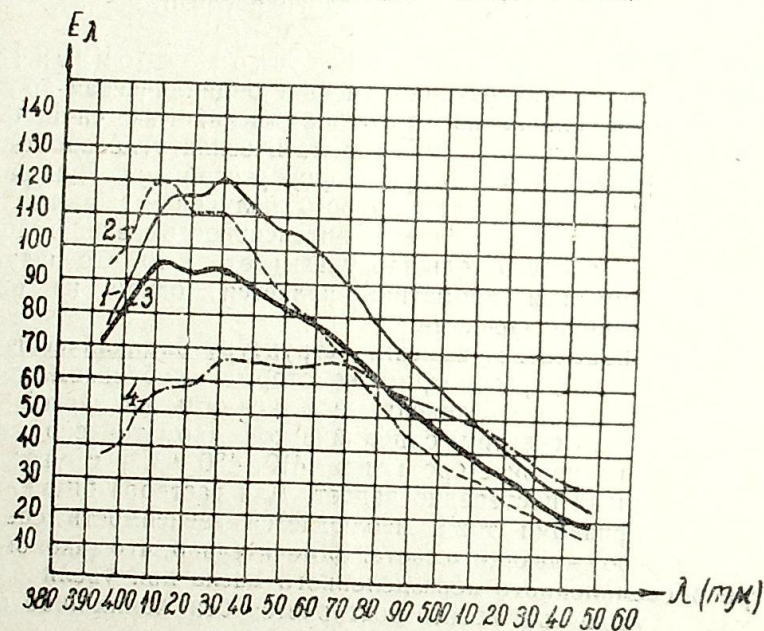


Рис. 7

Изменение спектра фракции бициклической ароматики в изооктано при изменении концентрации ее:  
1— $c=10^{-2}$ ; 2— $c=10^{-3}$ ; 3— $c=10^{-4}$  г/мл; 4—при температуре жидкого азота ( $c=10^{-3}$  г/мл)

Охлаждение до температуры жидкого азота не улучшает четкость спектра. При низкой температуре характер кривой распределения энергии по спектру для раствора бициклической ароматической фракции сходен (рис. 7, кривая 3) с кривой раствора масла (рис. 3,

кривая 4). Это еще раз подтверждает мысль о том, что бициклическая ароматическая фракция является ответственной за флуоресценцию неразделенного масла.

Можно сделать несколько предположений о типе бициклических ароматических молекул, флуоресцирующих в видимой области спектра.

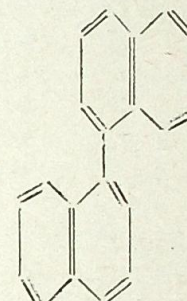
Нафталин и его сложные алкилзамещенные гомологи, как известно из литературы и наших исследований [2], входят в состав керосиновой фракции нефти, и спектры флуоресценции для этого типа углеводородов лежат в ближней ультрафиолетовой области спектра.

Неконденсированные типы бициклических ароматических молекул (например, углеводороды дифенилового ряда) тоже не могут быть носителем видимой флуоресценции, так как спектры флуоресценции этих веществ находятся в ближней ультрафиолетовой области.

Если бициклическая ароматика является носителем видимой флуоресценции, что подтверждается экспериментальными результатами, то вероятно, что эти бицикли сопряженные и возможна такая структура:

Изображенный тип скелета сложной молекулы является основным, т. е. родоначальной структурой различных рядов углеводородов.

Эффект сопряжения, т. е. обобществление  $\pi$ -электронов в молекуле и их смещение (по сравнению со сходно построенной молекулой, не содержащей  $\pi$ -электронов), приводящее к определенному распределению электронной плотности, по-видимому, вызывает такую бинафтильную структуру. Видимая флуоресценция ароматических соединений определяется именно этим обобществлением  $\pi$ -электронов.



д) Флуоресценция полициклической ароматики. В литературе имеются весьма недостаточные сведения о строении полициклических ароматических соединений в маслах. Между тем, пользуясь спектрами флуоресценции, можно определить тип полициклических ароматических соединений. Для получения некоторых сведений о спектре флуоресценции полициклических соединений и решения вопроса о возможности нахождения этих типов соединений в составе масляных фракций нефти, нами были исследованы полициклические конденсированные ароматические соединения, выделенные в лаборатории высокомолекулярных соединений нефти Института нефти Академии наук СССР из остатка, выкипающего выше  $200^\circ$ , полученного при каталитическом крекинге высокомолекулярных углеводородов ромашкинской нефти [3].

Физико-химические свойства и элементарный состав, а также метод выделения этих соединений не оставляют сомнения в полициклической конденсированно-ароматической их природе.

На рис. 8 представлены спектры флуоресценции полициклической ароматики при разных концентрациях. Как видно из рисунка, с изменением концентрации от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  г/мл соотношение интенсивности полос в спектрах резко изменяется, а дальнейшее разбавление уже не приводит к существенным изменениям спектров. Для спектров полициклической ароматики характерно то, что на общем фоне очень отчетливо выявляются максимумы 410—412, 435 и 460—475 мμ. По-



видимому, концентрационные эффекты, имеющиеся при больших концентрациях, вызывают ослабление интенсивности коротковолновой части спектра полициклической ароматики. Общий характер спектра поли-

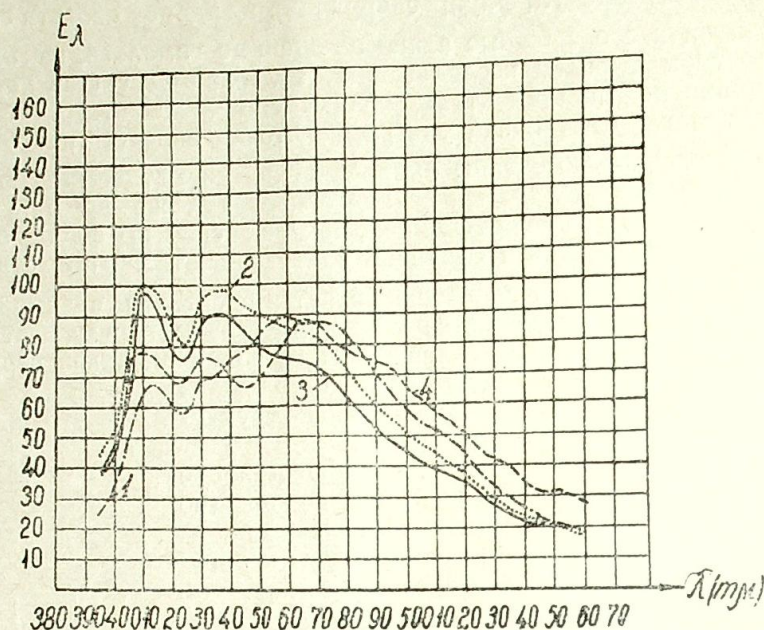


Рис. 8

Изменение спектра полициклической ароматики в изооктане при изменении концентрации:

1— $c=10^{-2}$ ; 2— $c=10^{-3}$ ; 3— $c=10^{-4}$  г/мл; 4—при температуре жидкого азота ( $c=10^{-3}$  г/мл)

циклической ароматики сохраняется при температуре жидкого азота (кривая 4), с небольшим изменением широкой длинноволновой полосы при 465 мкм, которая выражена сравнительно резко.

### 3. Спектры фосфоресценции

Имея в виду, что иногда спектры длительного свечения нефтяных фракций не менее характерны для входящих в состав молекул, чем спектры флуоресценции, нами было исследовано длительное свечение обессмоленного масла, а также выделенных из него фракций моноциклических и бициклических ароматических углеводородов. Исследование показало, что хотя спектры фосфоресценции этих веществ при низкой температуре состоят из широких диффузных полос, они все же могут в известной степени характеризовать фракцию.

На рис. 9 представлены спектры длительного свечения (при температуре жидкого азота) фракций моноциклических и бициклических ароматических углеводородов и обессмоленного масла в растворе. Спектры длительного свечения бициклической ароматики с максимумами 500—560 мкм (кривая 1, рис. 9) сдвинуты по отношению к моноциклической ароматики с максимумом 470—520 мкм (кривая 2,

рис. 9) в сторону длинных волн. Максимумы на спектре фосфоресценции обессмоленного масла расположены (кривая 3) в области наложения (перекрывания) кривой моноциклической ароматики с бициклической, т.е. в 510—520 мкм. По-видимому, появление в спектре обессмолен-

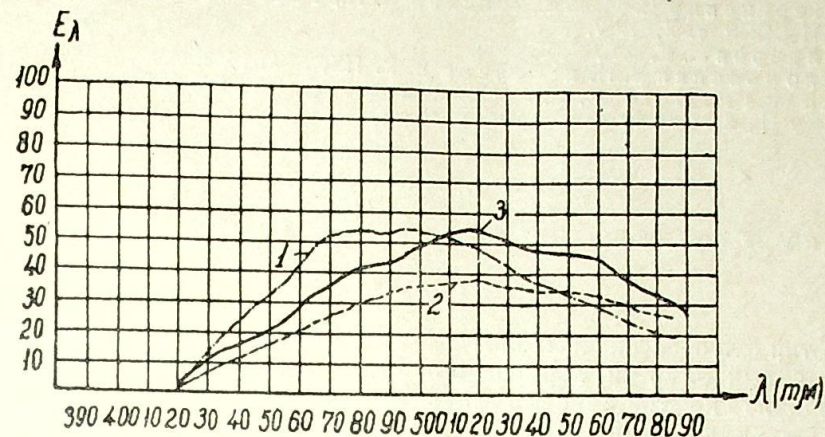


Рис. 9

Спектры фосфоресценции при температуре жидкого азота

1—фракций моноциклической ароматики; 2—фракций бициклической ароматики; 3—обессмоленного масла

ного масла длинноволнового максимума 550—560 мкм связано с имеющейся в составе масла бициклической ароматикой, а максимум 480—490 мкм принадлежит к моноциклической ароматике.

### Выводы

1. Суммарное излучение неразделенной нефти обуславливается всеми люминесцирующими компонентами.

2. Видимая флуоресценция обессмоленного масла и нефти в области 380—500 мкм, в основном, по-видимому, вызывается одними и теми же соединениями — сопряженной конденсированной бициклической ароматикой.

3. В сложных смесях высших нефтяных фракций возможно взаимное наложение спектров флуоресценции би- и трициклических соединений как карбо-, так и гетероциклического характера.

4. При исследовании структуры полос излучения метод возбуждения разными длинами волн является наиболее подходящим дифференцирующим фактором, с помощью которого можно выявлять полосы, относящиеся к тому или другому соединению.

5. Избирательное возбуждение с разными длинами волн делает еще более эффективным применение люминесцентного метода анализа, когда сложный объект исследования трудно разделить на отдельные составляющие.

Приношу глубокую благодарность В. Л. Левшину за руководство работой. Выражаю также сердечную благодарность С. Р. Сергиенко (Институт нефти АН СССР) за ряд ценных замечаний в процессе работы и за любезно предоставленные вещества, которые были исследованы химическими методами в руководимой им лаборатории.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Кац М. Л. и Сидоров Н. К. „Изв. АН СССР“, серия физ., № 15, 1951.
2. Мамедов Х. И. Люминесцентный анализ. Материалы IV совещания по люминесценции. Изд. АН БССР, 1956.
3. Сергиенко С. Р., Михновская А. А., Тетерина М. П. Труды Ин-та нефти АН СССР. т. X, 197.
4. Сидоров Н. К. НХ, № 3, 1953.
5. Флоровская В. Н. и Мелков В. Г. НХ, № 3, 1953.
6. Adams R., Gold M. H. J. Amer. Chem. Soc., 62, 2038, 1940.
7. Ley H., Specker H. Zs. Wiss. phat., 38, 13, 1939.

Х. И. Мэммедов

## Нефтин яг фраксиясынын люминесценсия спектрлэринин тэдгиги

## ХҮЛАСЭ

Нефтин флуоресценсиясы хаггында эдэбийятда олан бүтүн ма'луматлардан айдын олур ки, көрүнөн областда флуоресценсия эмэлэ кэтирэн маддэлэр нефтин йүксэк температуралы фраксияларына (300° С-дэн юхары) дахилдир. Спектрин көрүнөн областында нефтин ишыгланмасына гатранлы маддэлэрин сэбэб олдуғуна кестэриш вардыр [5]. Ишыгланманын мұхтэлиф рэнкли олмасы нэм бурада олан ики группун—ашағы вэ юхары молекулалы гатранларын концентрасиясы [4], нэм дэ бу гатранларын тэбиэти илэ излэ олунур.

Лакин бу шэкилдэ дейилмиш фикир, спектрин көрүнөн областында флуоресценсия верэн мүчэррэд маддэлэри кестэрир.

Бу ишдэ мэгсэд люминесценсия анализи үсүлүнүн нефт ма'нсулларынын тэдгигинэ тэтбиг этмэк имканларыны айдынлашдырмаг вэ нефтин яг фраксиялары тэркибинэ дахил олан флуоресценсия верэн молекулаларын нөвлэри хаггында бэ'зи ма'луматлар алмагдыр. Нефтин юхары молекулалы фраксияларынын флуоресценсиясынын өйрөнилмэси нефтин тэркибинэ дахил олан флуоресценсия верэн молекулаларын тэбиэти хаггындакы мэсэлэни нэлл этмэйэ имкан верир вэ мүййән тэчрүби мараг тэшкил эдир. Бу мэсэлэни ики бир-бирини тамамлаяч үсүлү—бир тэрэфдэн нефт ма'нсулларынын мүрэккэб гарышыгларыны дар фраксиялара айырмаг, дикэр тэрэфдэн нефтин айрылмамыш гарышыгынын үмүм ишыгланмасыны тэдгиг этмэк—бирликдэ тэтбиг этмэклэ мүвэффэгийэтлэ нэлл этмэк олар. Сон нэлл флуоресценсия спектри чох мүрэккэб олса да, онун өйрөнилмэси бөйүк эһэмиййэтэ маликдир. Чүнки флуоресценсиянын нефт кеолокиясында тэтбиги, эсас э'тибарилэ, хам нефтлэрин вэ сепэлэнмиш бүтүм сүхурларыннан чыхарылмыш нефтин флуоресценсиясына эсасланур.

Тэдгигатын методикасы вэ объект. Мүрэккэб объектлэрин тэдгиги заманы ишин мүвэффэгийэти методиканын элверишли сечилмэси вэ онун мэгсэдэуйгун шэкил дэйишмэси илэ тэшкил олунур. Яг фраксияларынын физики вэ кимйэви үсулларла тэркиб һиссэлэринэ айрылмасы һазырда кифайэт гэдэр мүкэммэл дейилдир. Эн яхшы нэлл молекуляр гурулушлары вэ физики-кимйэви сабитлэри бир-биринэ яхын олан ма'нсулларын гарышыгы алыныр.

Буна көрэ биз люминесценсия спектрлэринин тэдгигинин мөвчүд методикасыны һаячанлашдырычы ишыгын далға узунлуғуну дэйишмэклэ тамамламышыг. Бу нэлл айдындыр ки, нэр һэйэчанлашдырмада гарышыгын о тэркиб һиссэлэри ишыгланма верэчэк ки, онлар үчүн һэйэчанлашдырычы ишыг Стокс ганувуна табе олсун. Тэбиидир ки, бу метод нефтин тэркибинэ дахил олан компонентлэрин һэйэчанлан-

ма спектрлэринин бир-бири үзэринэ дүшмэдийи нэлл яхшы нэтичэ верэр. Нефт-яг фраксиялагы тэркибинэ дахил олан флуоресценсия верэн молекулаларын гурулушу мұхтэлиф олдуғундан, онлар мұхтэлиф һэйэчанланма спектрлэри верэ билэр.

Демэли, мүййән һэйэчанлашдырма заманы [1], ишыг мәнбэи спектриндэн мүййән хэтти вэ я областы айырадаг, чох заман чох компонентлэр системиндэ бэ'зи компонентлэрин ишыгланмасы гаршысыны алмаг олар.

Бунун нэтичэсиндэ мүййән синиф бирлэшмэлэри компонентлэринин сечмэ флуоресценсиясыны алмаг олар. Бу нэлл гарышыгда олан башга синиф бирлэшмэлэр флуоресценсия вермэйэчэкдир.

Апарылан тэчрүбэлэрин нэтичэсиндэ ма'лум олмушдур ки, нефтин флуоресценсия спектрлэринин специфик характери үмүмийэтлэ дурулашмыш ма'нлуларда ашкара чыхыр.



Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ, Р. А. БАБАХАНОВ

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ БРОМБЕНЗОЛА

Изучение реакции алкилирования галоидоароматических углеводородов началось сравнительно недавно. Появившиеся в последнее время отдельные статьи посвящены алкилированию хлорбензола спиртами [8, 10, 12, 16], циклическими олефинами [13—15], галоидалкилами [9] в присутствии различных катализаторов.

Одним из нас совместно с соавторами подробно изучена реакция алкилирования некоторых моно- и дигалоидбензолов олефинами в присутствии серной кислоты и синтетических алюмосиликатов [1—7].

В 1945 г. И. П. Цукерваником [11] было проведено исследование по алкилированию бромбензола изобутиловым спиртом в присутствии фосфорной кислоты.

В развитие прежних исследований по алкилированию галоидбензолов олефинами в настоящей работе проведен синтез алкилпроизводных бромбензола каталитическим алкилированием последнего олефинами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов были использованы продажный бромбензол и олефины, полученные дегидратацией соответствующих спиртов. В качестве катализатора применялась серная кислота соответствующей концентрации. Установка для алкилирования состояла из стеклянного реактора, снабженного механической мешалкой, обратным холодильником и соответствующими приспособлениями для термометра и для ввода газа.

В реактор загружалось необходимое количество кислоты и бромбензола, куда также поступали исходные олефины из газометра с определенной скоростью. Отходящие газы собирались и подвергались анализу.

По окончании реакции катализат разделялся на углеводородный и кислотные слои. Углеводородный слой промывался водой, нейтрализовался 10% раствором едкого натрия, сушился над хлористым кальцием и подвергался детальному исследованию.

#### Алкилирование бромбензола пропиленом

Было изучено влияние крепости серной кислоты, температуры, молярного соотношения реагирующих компонентов и времени на течение реакции. Результаты опытов сведены в табл. 1.



Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ, Р. А. БАБАХАНОВ

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ БРОМБЕНЗОЛА

Изучение реакции алкилирования галоидоароматических углеводородов началось сравнительно недавно. Появившиеся в последнее время отдельные статьи посвящены алкилированию хлорбензола спиртами [8, 10, 12, 16], циклическими олефинами [13—15], галоидалкилами [9] в присутствии различных катализаторов.

Одним из нас совместно с соавторами подробно изучена реакция алкилирования некоторых моно- и дигалоидбензолов олефинами в присутствии серной кислоты и синтетических алюмосиликатов [1—7].

В 1945 г. И. П. Цукерваником [11] было проведено исследование по алкилированию бромбензола изобутиловым спиртом в присутствии фосфорной кислоты.

В развитие прежних исследований по алкилированию галоидбензолов олефинами в настоящей работе проведен синтез алкилпроизводных бромбензола каталитическим алкилированием последнего олефинами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов были использованы продажный бромбензол и олефины, полученные дегидратацией соответствующих спиртов. В качестве катализатора применялась серная кислота соответствующей концентрации. Установка для алкилирования состояла из стеклянного реактора, снабженного механической мешалкой, обратным холодильником и соответствующими приспособлениями для термометра и для ввода газа.

В реактор загружалось необходимое количество кислоты и бромбензола, куда также поступали исходные олефины из газометра с определенной скоростью. Отходящие газы собирались и подвергались анализу.

По окончании реакции катализат разделялся на углеводородный и кислотные слои. Углеводородный слой промывался водой, нейтрализовался 10% раствором едкого натрия, сушился над хлористым кальцием и подвергался детальному исследованию.

### Алкилирование бромбензола пропиленом

Было изучено влияние крепости серной кислоты, температуры, молярного соотношения реагирующих компонентов и времени на течение реакции. Результаты опытов сведены в табл. 1.



Таблица 1

Взято в реакцию: бромбензола—39,2 г; пропилена—11,2 г; серной кислоты—24,5 г;  $C_6H_5Br$ :  $H_2SO_4$ :  $C_3H_6$  = 1:1:1; продолжительность—2 часа; скорость газа—3 л/час

| № опыта                 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Условия опытов          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Т-ра, °C                | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     |
| Конц. $H_2SO_4$         | 92     | 92     | 92     | 92     | 92     | 92     | 92     | 95     | 95     | 95     | 95     | 95     |
| Выход алкилата, вес. %  | 100,9  | 108,3  | 121,1  | 121,2  | 122,3  | 116,8  | 113,3  | 110,2  | 115,3  | 114,9  | 114,8  | 114,6  |
| Состав алкилата, вес. % |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Бромбензол              | 85,5   | 74,2   | 46,5   | 22,5   | 17,8   | 28,2   | 35,2   | 52,4   | 34,9   | 26,7   | 21,8   | 29,4   |
| Изопропил-бромбензол    | —      | 8,8    | 38,3   | 52,0   | 53,7   | 49,8   | 46,4   | 32,1   | 46,8   | 50,0   | 47,8   | 45,4   |
| Диизопропилбромбензол   | —      | —      | —      | 15,6   | 12,4   | 10,5   | 10,1   | 4,5    | 8,6    | 11,2   | 16,2   | 16,8   |
| Промежуточ. фракции     | —      | —      | 2,4    | 3,3    | 7,6    | 6,7    | 3,3    | 3,1    | 2,4    | 6,8    | 5,1    | 3,0    |
| Остаток                 | 8,7    | 9,2    | 9,6    | 2,2    | 3,6    | 2,2    | 2,8    | 4,1    | 3,2    | 2,2    | 3,8    | 0,6    |
| Потери                  | 5,8    | 4,0    | 3,2    | 4,4    | 4,9    | 2,6    | 2,2    | 3,8    | 4,1    | 3,1    | 5,3    | 4,8    |
| Характерист. алкилата   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| $d_{4}^{20}$            | 1,4593 | 1,4450 | 1,3943 | 1,3656 | 1,3580 | 1,3565 | 1,3602 | 1,3632 | 1,3608 | 1,3540 | 1,3560 | 1,3522 |
| $n_D^{20}$              | 1,5496 | 1,5478 | 1,5469 | 1,5438 | 1,5438 | 1,5438 | 1,5446 | 1,5452 | 1,5464 | 1,5458 | 1,5436 | 1,5441 |
| Молекулярный вес        | 195    | 169,4  | 180    | 201    | 199    | 198,4  | 188,6  | 190,3  | 194,8  | 192    | 205,1  | 201,6  |
| И. ч.                   | 0      | 0      | 0      | 0,2    | 0      | 2      | 0      | 0,1    | 0,3    | 0      | 0      | 0,3    |
| Состав отработ. газа    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Кислые газы             | 1,1    | 0      | 0,8    | 1,7    | 1,3    | 2,4    | 0,4    | 0,3    | 0      | 2      | 0,8    | 0,8    |
| $C_2H_2$ —2             | 72     | 65     | 78     | 78     | 80     | 72     | 76,5   | 78,6   | 74,5   | 74     | 69,8   | 70,8   |
| $C_2H_2$                | 26,9   | 35     | 21,2   | 20,3   | 18,7   | 25,8   | 23,1   | 21,1   | 25,5   | 22     | 29,4   | 21,2   |
| % отработанной кислоты  | 49,8   | 53,2   | 73,4   | 79,9   | 85,5   | 79,8   | 71,2   | 79,6   | 80,2   | 79,6   | 79,6   | 80,4   |

Весовые проценты выхода алкилата рассчитаны соответственно от взятого в реакцию бромбензола.

Изменения удельных весов в пределах 1,4539—1,3522 и показателя преломления в пределах 1,5496—1,5436 (приведены в табл. 1) находятся в прямой зависимости от степени реагирования бромбензола. Так как введение алкильной группы уменьшает значение удельного веса и показателя преломления соединения, то уменьшение этих показателей может явиться критерием степени протекания реакции.

Иодные числа катализаторов были нулевого порядка, что свидетельствует об отсутствии в составе алкилата непредельных соединений.

Наличие в составе отработанного газа значительного количества предельных углеводородов указывает на их образование в результате реакции перераспределения водорода.

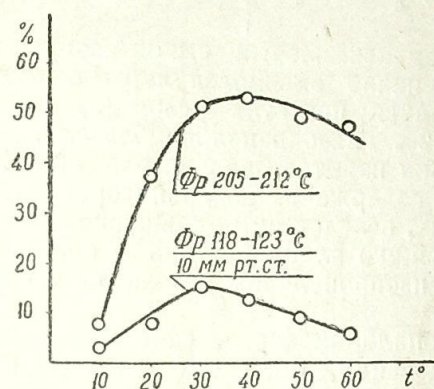


Рис. 1

Зависимость выхода алкилпродуктов от температуры при конц.  $H_2SO_4$ —92%

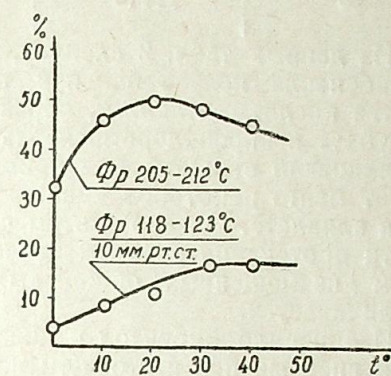


Рис. 2

Зависимость выхода алкилпродуктов от температуры при конц.  $H_2SO_4$ —95%

Как видно из табл. 1, каждой концентрации кислоты соответствует свой температурный оптимум. Более наглядное представление о влиянии температуры можно получить из графиков (рис. 1 и 2), первый из которых иллюстрирует это влияние для концентрации 92%, а второй—для концентрации 95%.

Как видно из данных таблицы и графика 1, с повышением температуры реакции увеличивается выход изопропилбромбензола, который достигает своего максимума (53% в алкилате) при температуре 40°C. Дальнейшее увеличение температуры вызывает снижение выхода изопропилбромбензола, что объясняется осложнением реакции алкилирования побочными реакциями, в первую очередь реакцией сульфирования бромбензола. Этой же температуре соответствует максимальный выход диизопропилбромбензольной фракции (табл. 1, рис. 1).

Данные табл. 1 и рис. 2 показывают, что при применении 95% кислоты следует придерживаться более низких температур, что вполне закономерно, ибо с повышением температуры сульфлирующее действие более концентрированной кислоты, по сравнению с действием менее концентрированных кислот, интенсифицируется в большей степени.

При применении 95% кислоты также образуется значительное количество диизопропилбромбензола, выход которого в отдельных случаях доходит до 20%.



В табл. 2 приведены данные, показывающие зависимость выхода моно- и диизопропилбромбензолов от соотношения реагирующих компонентов.

Таблица 2

| № опыта | Соотношение<br>$C_6H_5Br : H_2SO_4 : C_3H_8$ | Содержание алкилбромбензолов в алкилате, % |                        |
|---------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|
|         |                                              | мнобромалкил-бензолов                      | полиалкилбром-бензолов |
| 17      | 1:1:0,5                                      | 34,2                                       | 5,6                    |
| 18      | 1:1:1                                        | 53,7                                       | 12,4                   |
| 19      | 1:1:2                                        | 50                                         | 12,6                   |
| 20      | 2:1:1                                        | 40                                         | —                      |

Из данных табл. 2 следует, что максимальный выход изопропилбромбензола получается при применении эквимолекулярного количества кислоты. Алкилат, образующийся при этих условиях, содержит 54% изопропилбромбензола и 12% диизопропилбромбензола (опыт 20) и следовало ожидать, при применении избытка бромбензола (опыт 20) имеет место некоторое уменьшение содержания изопропилбромбензола в алкилате. Однако в этом случае, вследствие уменьшения вероятности протекания реакции последующего алкилирования с образованием дизамещенных, общий выход изопропилбромбензола от теории увеличивается.

Изопропилбромбензол и диизопропилбромбензол, синтезированный нами впервые при настоящем исследовании, были идентифицированы и охарактеризованы.

Бромизопропилбензол выкипал в интервале  $205-212^\circ$ , имел:  $d_4^{20}-1,3456$ ;  $n_D^{20}-1,5420$ ; мол. вес—198,1.

Элементарный анализ

Найдено %: C—53,8; H—5,35; Br—40,5

Вычислено %: C—54,2; H—5,5; Br—40,3

С целью выяснения положения алкильной группы в кольце, синтезированный изопропилбромбензол окислялся щелочным раствором перманганата калия, и полученные бромбензойные кислоты идентифицировались по температуре их плавления.

Было установлено, что продукты окисления содержат пара- и орто-бромбензойные кислоты. Причем, основным компонентом является пара-изомер.

Фракция, соответствующая диизопропилбромбензолу, выкипала при температуре  $118-123^\circ$  при остаточном давлении 10 мм рт. ст.

Для этой фракции были также определены физические константы и проведен элементарный анализ.

Определения дали следующие результаты:  $d_4^{20}-1,2878$ ;  $n_D^{20}-1,5290$ ; мол. вес—240,2 (теоретически 243).

Элементарный анализ:

Найдено %: C—59,82; H—6,98; Br—32,88

Вычислено %: C—59,75; H—7,05; Br—33,2

#### Алкилирование бромбензола бутиленом

Алкилирование бромбензола бутиленом проводилось в аналогичных условиях, причем были применены условия, соответствующие максимальному выходу алкилбромбензолов. Результаты опытов помещены в табл. 3.

Таблица 3

| № опыта<br>Условия опытов    | 1                  | 1а     | 2      | 2а     |
|------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|
|                              | Взято в реакцию, г |        |        |        |
| $C_6H_5Br$                   | 39,2               | 39,2   | 39,2   | 39,2   |
| $H_2SO_4$                    | 24,5               | 24,5   | 24,5   | 24,5   |
| $C_4H_8$                     | 15                 | 15     | 15     | 15     |
| Т-ра, $^\circ C$             | 40                 | 40     | 20     | 20     |
| Скорость газа, л/час         | 3                  | 3      | 3      | 3      |
| Концентр. $H_2SO_4$          | 92                 | 92     | 95     | 95     |
| Мол. соотношение             | 1:1:1              | 1:1:1  | 1:1:1  | 1:1:1  |
| Продолж. опытов, часы        | 2                  | 2      | 2      | 2      |
| Материальный баланс, вес. %* |                    |        |        |        |
| Алкилата                     | 118,8              | 119,2  | 120,1  | 121    |
| Кислоты                      | 117                | 116,7  | 106,7  | 109    |
| Газа и потерь                | 3,8                | 3,7    | 6,8    | 5,4    |
| Характеристика алкилатов     |                    |        |        |        |
| $d_4^{20}$                   | 1,3644             | 1,3640 | 1,3564 | 1,3546 |
| $n_D^{20}$                   | 1,5416             | 1,5416 | 1,5400 | 1,5392 |
| Состав алкилата, вес. %      |                    |        |        |        |
| Бромбензол                   | 54,1               | 53     | 42,5   | 43,8   |
| Бромвторичнобутилбензол      | 33,9               | 35,2   | 36,4   | 36,9   |
| Остаток                      | 5,6                | 5,8    | 16,0   | 16,7   |
| Промеж. фракции              | 4,3                | 3,8    | 2,3    | 1,1    |
| Потери                       | 2,1                | 2,2    | 1,8    | 1,5    |
| % отработанной кислоты       | 70,1               | 69,8   | 73,3   | 74,1   |

\* См. примечание к табл. 1.

Как видно из табл. 3, при применении 92% кислоты и при температуре  $40^\circ$  выход бромвторичнобутилбензола достигает 35%. Такой же выход вторичнобутилбромбензола наблюдается в случае применения 95% кислоты при температуре  $20^\circ$ .

Выделенный при температуре  $223-230^\circ$  бромвторичнобутилбензол имел следующие константы:

$d_4^{20}-1,2684$ ;  $n_D^{20}-1,5352$ ; мол. вес—211,4.

#### Алкилирование бромбензола изобутиленом

Алкилирование бромбензола изобутиленом было проведено в аналогичных условиях. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Как видно из данных таблицы, алкилат, полученный при оптимальных условиях реакции, содержит до 20% третичнобутилбромбензола.

Синтезированный бромтретичнобутилбензол имел следующие константы:

Т. кип.  $230-235^\circ C$ ;  $d_4^{20}-1,2412$ ;  $n_D^{20}-1,5280$ ; мол. вес. 210,6 (вычислено—213,0).

#### Алкилирование бромбензола этиленом

Рассмотрение результатов исследования по алкилированию бромбензола этиленом, помещенных в табл. 5, указывает на отсутствие в алкилате продуктов алкилирования.



Таблица 4

| № опыта                 | 1      | 1а     | 2      | 2а     |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Условия опытов          |        |        |        |        |
| Взято в реакцию, г      |        |        |        |        |
| $C_6H_5Br$              | 40     | 40     | 39,5   | 39,5   |
| $H_2SO_4$               | 24,5   | 24,5   | 25,0   | 25,0   |
| изо- $C_4H_{10}$        | 15,0   | 15,0   | 15,0   | 15,0   |
| Т-ра, °С                | 40     | 40     | 20     | 20     |
| Скорость газа, л/час    | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Концентр. $H_2SO_4$     | 92     | 92     | 95     | 95     |
| Соотношение компонентов | 1:1:1  | 1:1:1  | 1:1:1  | 1:1:1  |
| Продолж. реакции, часы  | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Выход вес. %*           |        |        |        |        |
| Алкилата                | 124,5  | 123,8  | 120,5  | 121,2  |
| Кислоты                 | 106,1  | 106,9  | 106,0  | 105,8  |
| Газа и потерь           | 4,7    | 4,8    | 6,8    | 6,4    |
| Характеристика алкилата |        |        |        |        |
| $d_4^{20}$              | 1,2432 | 1,2438 | 1,2428 | 2,2430 |
| $n_D^{20}$              | 1,5310 | 1,5324 | 1,5292 | 1,5302 |
| Мол. вес.               | 197    | 193,8  | 194,0  | 188,6  |
| Состав алкилата, вес %  |        |        |        |        |
| Бромбензол              | 60,6   | 61,7   | 56,0   | 56,4   |
| Третичнобутилбромбензол | 20,4   | 18,8   | 19,0   | 19,8   |
| Промеж. фракции         | 8,2    | 7,4    | 8,0    | 6,8    |
| Остаток                 | 5,2    | 5,9    | 10,5   | 9,9    |
| Потери                  | 5,6    | 6,2    | 6,5    | 7,1    |
| % отработанной кислоты  | 74,6   | 73,8   | 81,0   | 82,4   |

\* См. примечание к табл. 1

## Выводы

1. Разработан метод получения алкилбромбензолов алкилированием бромбензола соответствующими олефинами в присутствии серной кислоты. При оптимальных условиях реакции выход алкилбромбензолов приближается к теоретическому их выходу.

2. Было установлено, что каждой концентрации кислоты соответствует свой температурный оптимум.

Для кислоты 92% концентрации оптимальной температурой реакции является 40°. В этом случае алкилаты содержат:

изопропилбромбензола—53%,  
бромвторичнобутилбензола—35%,  
третичнобутилбензола—20%.

Для кислоты 95% концентрации и при температуре 20° катализаты содержат:

изопропилбромбензола—50%,  
бромвторичнобутилбензола—36,9%,  
бромтретичнобутилбензола—19%.

3. Полученные алкилбромбензолы—изопропилбромбензол, вторично бутилбромбензол, третичнобутилбромбензол состоят в основном из пара-изомера.

Таблица 5

| № опыта                      | 1      | 1а     | 2      | 2а     |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Условия опытов               |        |        |        |        |
| Взято в реакцию, г           |        |        |        |        |
| $C_6H_5Br$                   | 39,2   | 39,2   | 39,2   | 39,2   |
| $H_2SO_4$                    | 24,5   | 24,5   | 24,5   | 24,5   |
| $C_2H_4$                     | 7      | 7      | 7      | 7      |
| Т-ра, °С                     | 40     | 40     | 20     | 20     |
| Скорость газа, л/час         | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Концентр. $H_2SO_4$          | 92     | 92     | 95     | 95     |
| Мол. соотношение             | 1:1:1  | 1:1:1  | 1:1:1  | 1:1:1  |
| Продолж. опытов, часы        | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Материальный баланс, вес. %* |        |        |        |        |
| Алкилата                     | 98,9   | 98,2   | 99,5   | 99,3   |
| Кислоты                      | 106,1  | 106,1  | 107,7  | 107,3  |
| Газа и потерь                | 8,35   | 8,73   | 7,3    | 6,93   |
| Характеристика алкилатов     |        |        |        |        |
| $d_4^{20}$                   | 1,4872 | 1,4870 | 1,4865 | 1,4860 |
| $n_D^{20}$                   | 1,5582 | 1,5584 | 1,5576 | 1,4872 |
| Состав алкилата, вес. %      |        |        |        |        |
| Бромбензол                   | 85,5   | 85,9   | 86,0   | 86,8   |
| Остаток                      | 9      | 7,8    | 9,90   | 9,90   |
| Потери                       | 5,5    | 6,3    | 4,1    | 3,3    |
| % отработанной кислоты       | 78,2   | 76,1   | 84,1   | 85,0   |

\* См. примечание к табл. 1

4. Соотношение реагирующих компонентов является определяющим фактором в образовании первичных и последующих продуктов замещения.

5. Впервые синтезирован и изучен диизопропилбромбензол.

6. Установлено, что с увеличением молекулярного веса и разветвленности олефина выход алкилпродуктов уменьшается. Исключение составляет этилен, который, как было указано выше, практически не вступает в реакцию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедалиев Ю. Г. и Бабаханов Р. А. „Учен. записки АГУ“, № 1, 1957.
2. Мамедалиев Ю. Г. и Бабаханов Р. А. „ДАН Азерб. ССР“, № 8, 1957.
3. Мамедалиев Ю. Г. и Бабаханов Р. А. „Изв. АН Азерб. ССР“, № 8, 1957.
4. Мамедалиев Ю. Г. и Велиев Ш. В. „ДАН СССР“, 92, 2, 325, 1953.
5. Мамедалиев Ю. Г. и Велиев Ш. В. „ДАН СССР“, 92, 3, 573, 1953.
6. Мамедалиев Ю. Г. и Велиев Ш. В. Доклады на IV Международном нефтяном конгрессе в Риме, т. V, Гостоптехиздат, 1956.
7. Мамедалиев Ю. Г. и Велиев Ш. В. „ДАН СССР“, 96, 3, 531, 1954.
8. Сидорова И. Г., Ломовой И. С. ЖОХ, 23, 89, 1509—1512, 1953.
9. Топчиев А. В. и др. „ДАН СССР“, 107, 21, 265, 1956.
10. Цукерваник И. П. ЖОХ, 8, 16, 1512, 1938.
11. Цукерваник И. П. ЖОХ, 15, 678, 699, 1945.
12. Цукерваник И. П. ЖОХ, 17, 5, 1005, 1947.



13. Monteils V. Bull. Soc. Chim., 7—8, 747—749, 1933.
14. Monteils V. Bull. Soc. Chim., 7—8, 749—751, 1953.
15. Truffault R., Monteils V. Bull. Soc. Chim., 1—2, 97—99, 1951.
16. Walter H. C. J. Am. Chem. Soc., 68, 2, 191, 1946.

Ю. Н. Мəммəдəлиев, Р. А. Бабаханов

### Бромбензолун алкилтерəмəлəринин каталитик синтези

#### ХҮЛАСƏ

Ароматик карбогидрогенлəрин Һалоид терəмəлəринин алкиллəшмə реаксиясы карбогидрогенлəрин өзүнə нисбəтəн аз өйрəнилмишдир. Мəвчуд əдəбийятда олан тəдгигатлар əсасəн хлорбензолун мұхтəлиф катализаторларын иштиракилə алкиллəшмəсинə аиддир. Биз бу мəгалəдə əввəлки ишлəримизин давамь олараг бромбензолун сульфат туршусунун иштиракилə мұхтəлиф шəраитлəрдə пропилен, бутилен, изобутилен вə этиленлə алкиллəшмə реаксиясыны өйрəнмишик. Апардығымыз тəчрүбэлəр ашағыдакы нəтичəлəри чыхармаға имкан верир:

1. Бромбензолун мұхтəлиф шəраитлəрдə этилен, пропилен, бутилен вə изобутиленлə алкиллəшмə реаксиясы өйрəнилмишдир. Моно-вə ди-терəмəлəринин оптимал чыхым шəраити тапылмышдыр. Мүəййən əдилмишлir ки, оптимал шəраитдə алкилтерəмəлəринин чыхымы нəзəри чыхыма яхынлашыр.

2. Тəййин əдилмишдир ки, кəтүрдүйүмүз һər һансы фаизли туршу өзүнə мəхсус оптимал температура тəлəб əдир. Белə ки, 92%-ли сульфат туршусунун иштиракилə апарылан тəчрүбэлəрдə эн яхшы чыхым реаксияны 40°C апардыгда олур. Бу шəраитдə катализатларын тərкибиндə 53% изопропилбромбензол, 12,5% диизопропилбромбензол, 35,4% бромкилибутилбензол, 20,4% бромүчлүбутилбензол олмасы мүəййən əдилмишдир.

95%-ли туршу кəтүрдүкдə исə реаксиянын оптимал температурасы 20°C олур. Бу шəраитдə катализатларын тərкибиндə 50% изопропилбромбензол, 11,2% диизопропилбромбензол, 36,9% бромкилибутилбензол вə 19,8% бромүчлүбутилбензол олур.

Юхарыда кəстəрдийимиз һər ики шəраитдə этилен тəчрүби олараг реаксия кирмир.

3. Олефинин молекуляр чəкисинин артмасы вə шахəлənмəsi илə əлагəдар олараг, этилен мұстəсна олмаг шəртилə, алкилтерəмəлəринин чыхымынын азалмасы кəстəрилмишдир.

4. Реаксия кирən маддəлəрин нисбəти моно вə ди-терəмəлəрин алынмасында əсас шəртлəрдən бири олмасы кими мүəййən əдилмишдир.

5. Алынан маддəлəрин тərкибини əсас э'тибарилə, пара-изомер тəшкил əдир.

6. Бромизопропилбензол, бромдиизопропилбензол, бромкилибутилбензол, бромүчлүбутилбензол синтез вə характеризə əдилмишдир.

Г. Х. ЭФЕНДИЕВ

### К ГЕОХИМИИ ГЕРМАНИЯ

Как известно, германий сыграл выдающуюся роль в утверждении периодического закона. Ему же было суждено осуществить переворот в технике. В настоящее время германий в ультравысокой степени чистоты стал одним из важнейших элементов, применяемых в качестве полупроводникового материала. В этой связи в последние годы на выявление сырьевых источников этого элемента, его извлечение и технологию получения монокристаллических германиевых слитков обращается исключительно большое внимание [3, 6].

В настоящее время производство германия основано на использовании сульфидных руд цветных металлов, каменного угля и угольной пыли (Англия). Таким образом, уже освоенные промышленностью сырьевые источники германия относятся к двум резко отличным друг от друга группам природных образований—каустобиолитам и эндогенным сульфидам.

Германий работой сообщаются данные о распространении германия в минералах и рудах разнотипных эндогенных месторождений Малого Кавказа (в пределах Азербайджанской ССР).

Объектом изучения явились чистоотобранные мономинеральные пробы, а также представительные пробы руд, а в отдельных случаях—флотоконцентраты. Анализами охвачены все в настоящее время известные колчеданные, полуметаллические, баритовые, кобальтовые, магнетитовые и гематитовые месторождения. Кроме того, анализировались средние пробы ряда интрузивных, отчасти эффузивных пород, в большинстве своем рудоносные или рудовмещающие.

Германий определяется спектрографическим методом в следующих условиях: навеска пробы в количестве 60 мг помещалась в углубление высверленное в нижнем угольном электроде (катод), проба сжигалась при температуре дуги постоянного тока при  $I=10$  а и  $V=220$  в. Спектр пробы, так же и эталонных образцов, фотографировались на одну и ту же пластинку.

Содержание германия в пробах оценивалось по совпадающей интенсивности его линий в спектрограммах с таковой в спектрах эталонных образцов. При дисперсии использованного для анализа кварцевого спектрографа Q—24 и условия анализа чувствительность принятой методики определения германия составляла  $\approx 0,001\%$ , что отвечает абсолютной чувствительности I.

Поскольку практически ценная концентрация германия в рудах при существующей в настоящее время конъюнктуре может считаться



не ниже 0,01—0,005%, то указанная чувствительность методики его определения может считаться достаточной для поставленной в настоящей работе цели.

Содержание германия в пробах оценивалось по интенсивности следующих его аналитических линий (табл. 1).

Таблица 1

| Содержание, % | Линии | Основная |  | Контрольные      |   |
|---------------|-------|----------|--|------------------|---|
|               |       |          |  |                  |   |
| 0,1           |       | 2651,15  |  | 3039,08; 2651,60 |   |
| 0,05          |       | •        |  | •                | — |
| 0,01          |       | •        |  | •                | — |
| 0,005         |       | •        |  | •                | — |
| 0,001         |       | •        |  | •                | — |

Результаты анализов нанесены на логарифмическую диаграмму.

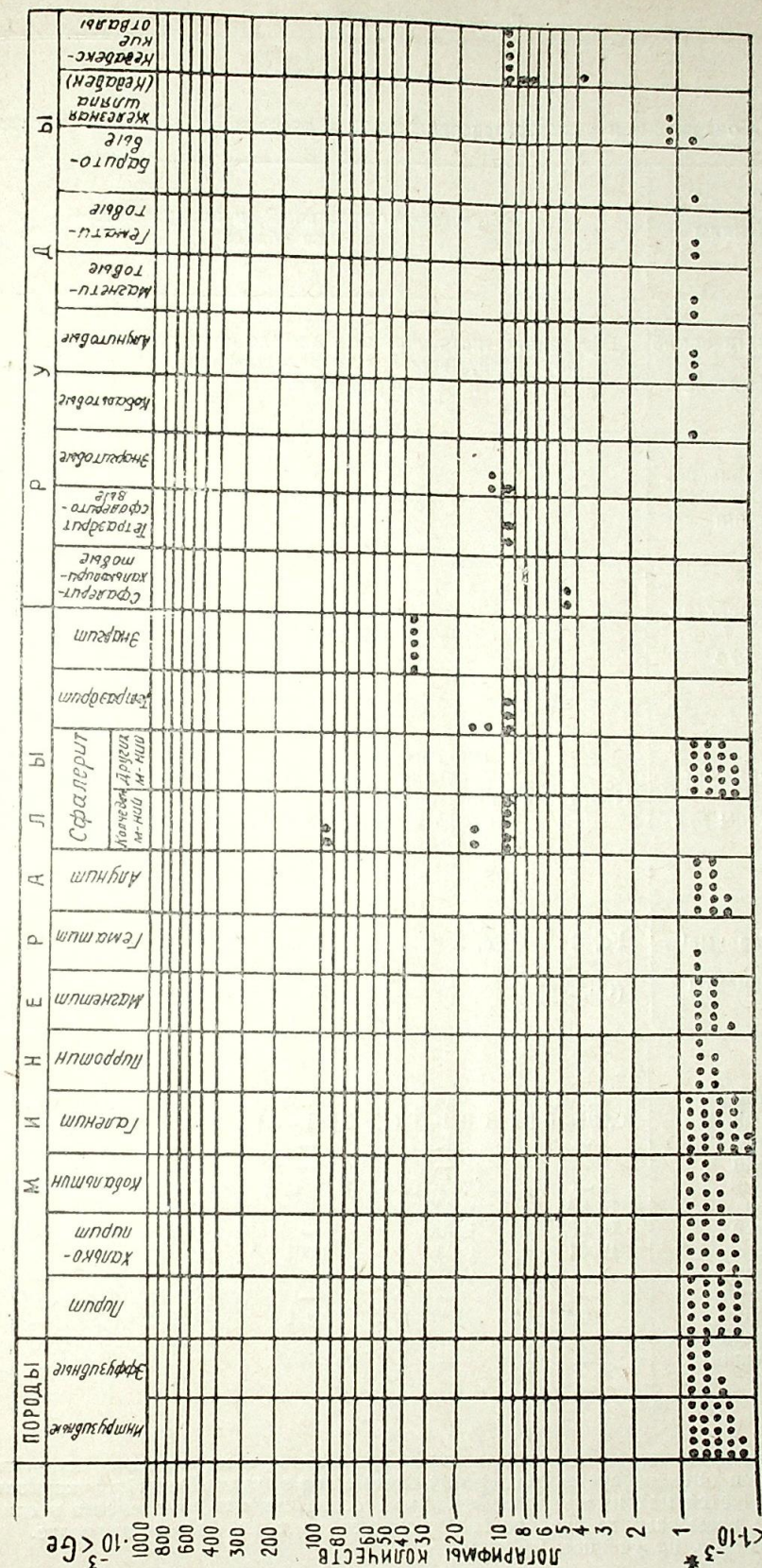
Как видно из диаграммы, содержание германия в большинстве анализованных минералах, рудах и породах из малокавказской провинции оказалось ниже чувствительности примененной методики.

Одновременно обнаружены руды и минералы с заслуживающей практического внимания концентрацией искомого элемента. Помимо того, учет химической природы носителей германия, а также обсуждение полученных данных с топогеохимических и металлогенических позиций приводят к ряду таких выводов, которые, как это кажется автору, позволяют дополнить геохимию рассматриваемого элемента и наметить вполне определенные пути поисков его концентраций в пределах Малого Кавказа.

Как видно из диаграммы, во всех перечисленных ниже породах содержание германия оказалось ниже чувствительности метода ( $<0,001\%$ ): граниты (Учтеле), гранодиориты (Дашкесан, Кедабек, Славянка, Мехмана), кварцевые диориты и диориты (Кедабек, Новогореловка), габбро-диориты, диоритовые порфиры (Дашкесан и Кедабек), габбро-диабазы (Дашкесан), кварцевые порфиры (Чирагидзор, Кедабек), аплиты (Дашкесан и Кедабек и порфиры (Дашкесан, Кедабек, Чирагидзор).

Германий не был обнаружен в мономинеральных пробах 20 образцов из Чирагидзорского, Кедабекского, Тоганалинского, Биттибулахского, Бадакендского, Мехманинского, Дашкесанского месторождений колчеданных и полиметаллических руд; в 25 образцах пирротина, кобальтина и глаукодота Дашкесанского месторождения в 15 образцах халькопиритов как из колчеданных, так и полиметаллических и свинцово-цинковых месторождений, включая Мехманинскую группу, магнетита из Дашкесанского и гематита из Дашкесанского и Алабашлинского месторождений; в 22 образцах галенитов из Мехманинской группы месторождений и ряда рудопоявлений в междуречьи Кошкарчай и Хейрачай, Балакендского и Чирагидзорского месторождений.

Из всех исследованных минералов интересующий нас элемент обнаружен только в сфалеритах, тетраэдрах и энаргитах и притом только из колчеданного типа месторождений, таких как Чирагидзорское, Кедабекское, Новогореловское, Биттибулахское. Все подвергнутые анализу образцы сфалеритов из перечисленных месторождений содержат от 0,001 до 0,1% германия.



Распространение германия в минералах и рудах эндогенных месторождений СВ части Малого Кавказа

Данные  $< 1-10^{-3}$  не в масштабе







Тетраэдрит из полиметаллической линзы в Чирагидзорском месторождении и энаргит из Биттибулахского месторождения оказались носителями наибольшего для исследуемой территории количества германия (соответственно 0,01 и 0,04%). Причем, в отличие от сфалеритов, все исследованные образцы тетраэдритов (5 образцов) и энаргитов (8 образцов) характеризуются постоянством содержания германия. Весьма любопытным оказалось отсутствие германия в сфалеритах из Мехманинской группы месторождений, а также из других месторождений и рудопроявлений свинцово-цинковых руд и Дашкесанского месторождения кобальтовых руд. Это обстоятельство позволяет считать германий „типическим“ элементом только для колчеданных месторождений, что, по нашему мнению, связано с той, в геолого-генетическом отношении, обособленностью колчеданных месторождений рассматриваемой провинции, о которой мы уже имели возможность сообщить в печати [7].

В таблице 2, на основе критического обобщения большого материала о рудных месторождениях Малого Кавказа, сделана попытка расчленения всех гипогенных рудных образований северо-восточной части Малого Кавказа на циклы и минеральные формации. Там же приведены данные о содержании редких элементов—спутников главных элементов руд. Таблица подтверждает сказанное выше о характерности германия только для колчеданных месторождений. Руководствуясь этим выводом и тем, что сфалеритовые и энаргитовые руды таких месторождений, как Новогореловское, Кедабекское и, особенно, Биттибулахское, содержат заслуживающее практического внимания количество германия, можно рекомендовать геолого-разведочным организациям при оценке промышленных перспектив перечисленных месторождений учесть наличие в их рудах германия. Из тех же данных, кроме того, напрашивается вывод о том, что, с точки зрения дальнейших поисков на германий, наиболее перспективными являются месторождения колчеданного типа.

Кроме указанных выше первичных образований, германий обнаружен в пробах из железной шляпы Кедабекского месторождения и Кедабекских отвалов в количествах соответственно 0,001 и 0,01%. Если учесть, что в пирит-халькопиритовых рудах указанного месторождения содержится <0,001% германия, а халькопирит-сфалеритовые руды того же месторождения содержат его, в среднем, 0,001%, то можно отметить значительное обогащение (в 10 раз) отвалов (по сравнению с первичными рудами) интересующим нас элементом. Большие запасы этих отвалов и наличие в них ряда элементов в количествах, заслуживающих практического внимания (см. табл. 3), дают основание вновь ставить вопрос о целесообразности их комплексного использования.

Как указывалось выше, из всех изученных минералов повышенное содержание германия обнаруживалось в сфалеритах ( $\text{ZnS}$ ), тетраэдрите ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и энаргите ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Первый из них является типичным сульфидом, а последние—сульфосолями (соответственно сульфогерманит меди и сульфогерманит меди).

Чем же объясняется выбор германием решеток указанных соединений?

Чтобы ответить на этот, хотя и не новый, но окончательно еще не решенный вопрос, необходимо привести некоторые данные из геохимии германия. Все до сих пор изученные и наиболее распространенные горные породы содержат от 4 до 7 г/т германия. Кларк его оценивается цифрой  $7 \cdot 10^{-4}\%$  [2]. В отличие от таких, почти одинаково

Таблица 3

| Единица измерения  | Э л е м е н т ы |      |      |                      |                      |      |
|--------------------|-----------------|------|------|----------------------|----------------------|------|
|                    | Zn              | Pb   | Cu   | Ag                   | Au                   | Ge   |
| %                  | 0,26            | 0,18 | 0,70 | $4,25 \cdot 10^{-3}$ | $3,14 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 |
| Кларк концентрации | 52              | 111  | 70   | 425                  | 628                  | 15   |

Примечание: Приводимые в таблице данные являются средними из 26 анализов средних проб отвалов.

с ним распространенных элементов, как W, As, Th, Se, а также многих других элементов, германий образует очень ограниченное число природных соединений, которые встречаются лишь в единичных пунктах земной коры. До сих пор известны следующие минералы германия:

аргиродит  $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$  или  $\text{Ag}_8[\text{GeS}_6]$  [5],  
германит  $4\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$  „  $(\text{Cu}, \text{Fe})_8[\text{GeS}_{10}]$ ,  
канфильдит  $4\text{Ag} \cdot 2\text{S}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_2$  „  $\text{Ag}_8[(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6]$ ,  
улытрабазит, представляющий, вероятно, сульфогерманит.

Недавно в Бельгийском Конго был обнаружен новый минерал германия—реннерит [11, 12], состав которого изображается приблизительно  $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ge})\text{S}$  [10].

Кроме указанных собственных минералов, германий в сравнительно большом количестве (до 1%) в качестве изоморфной примеси установлен в броньяртите  $(\text{PbAg}_2[(\text{Sb}, \text{Ge})_2\text{S}_5])$ , фольбергите— $\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_4$ . Все перечисленные природные соединения относятся к сульфосолям—сульфогерманатам, сульфогерманитам и сульфогерманатам. Из этих данных напрашивается важный вывод о склонности германия входить в качестве центрального иона в сульфосоли; в этом выражена одна из важнейших его геохимических особенностей. Таким образом, наибольшая земная концентрация его связана с сульфосолями. Однако подавляющая масса атомов германия в земной коре рассеяна во многих минералах, главным образом в силикатах [1, 4, 8, 9].

Среди всех минералов, содержащих от <0,0005 до 0,1% германия, сравнительно повышенным содержанием его выделяются минералы цинка (сфалерит и вюрцит, отчасти смитсонит и каламины) и в меньшей степени—олово (касситерит). Если эндокриптный захват германия силикатами объясняется близостью ионных радиусов ( $\text{Si}^{+4}$ —0,39 Å,  $\text{Ge}^{+4}$ —0,44 Å), то нахождение его в минералах цинка не совсем ясно.

Ф. И. Абрамов и А. К. Русанов [1] склонны объяснить это близостью атомных радиусов Zn и Ge (соответственно 1,37 и 1,39 Å). Такое допущение основано на представлении о том, что решетка сфалерита относится к постройкам сульфидно-металлического типа, и поэтому не ионные, а атомные радиусы лежат в основе изоморфизма цинка и германия. Но тогда непонятным остается нахождение германия в смитсонитах ( $\text{ZnCO}_3$ ) и каламинах ( $\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2$ ), решетки которых относятся к ионным постройкам.

Большой разрыв между величинами радиусов ионов  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Ge}^{+4}$ —соответственно 0,83 и 0,44 Å—делает маловероятным изоморфизм



указанных ионов по гетеровалентной линии. Но, по-видимому, не исключается изовалентный изоморфизм— $Zn^{+2}$  и  $Ge^{+2}$ , поскольку радиусы их ионов составляют соответственно 0,83 и 0,65 Å. Тем более наличие в составе сфалерита одинарного иона  $S^{-2}$ , по сравнению с  $S_2^{-2}$ , указывает на восстановительную обстановку формирования сфалерита. В такой обстановке скорее может образовываться  $Ge^{+2}$  чем  $Ge^{+4}$ .

Наличие германия в одних сфалеритах (например, из числа изученных нами сфалеритов колчеданных месторождений) и отсутствие его в других (на нашем примере, из полиметаллических месторождений), вероятно, связано с реакцией среды рудообразования. Как показали эксперименты Е. М. Нанобашвили (1956 г.), сосаждение германия с сульфидами цинка, которое может быть только при сильно кислой среде, следует считать затруднительным. Нам кажется, что присутствие гипогенных карбонатов в минеральном парагенезисе достаточно надежно указывает на щелочную среду рудоотложения, исключая сосаждение сульфидов цинка и германия. Этим обстоятельством мы склонны объяснить отсутствие германия в изученных сфалеритах из полиметаллических месторождений, в минеральном составе которых обильно представлены карбонаты. Последние отсутствуют в минеральном парагенезисе колчеданных месторождений с германиеносными сфалеритами. Больше того, наличие марказита, т. е. минерала, указывающего на кислую среду рудообразования, например, в Новогореловском месторождении, хотя и косвенно, намекает на благоприятную среду для сосаждения цинка и германия.

Что же касается обогащенности сульфосолей—тетраэдрита и энаргита—германием, то в основе этого явления лежат, с одной стороны, соизмеримость ионных радиусов  $As^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$  и  $Ge^{+4}$ , с другой, как уже указывалось, склонность этих ионов образовывать комплексные сульфоанионы; не в меньшей степени, как кажется нам, этому способствует аналогия в строении перечисленных ионов. Как видно из табл. 4, величины ионных радиусов— $Ge^{+4}$ ,  $As^{+5}$  и  $Sn^{+4}$  вполне

Таблица 4

| Ионы      | $R_i$ , Å | Строение ионов |   |       |
|-----------|-----------|----------------|---|-------|
| $Ge^{+4}$ | 0,48      | 2              | 8 | 18    |
| $As^{+5}$ | 0,47      | 2              | 8 | 18    |
| $Sb^{+5}$ | 0,62      | 2              | 8 | 18 18 |
| $Sn^{+4}$ | 0,56      | 2              | 8 | 18 18 |

допускают изоморфную замещаемость их как по гетеровалентной ( $Ge^{+4}$  и  $As^{+5}$ ), так и изовалентной ( $Ge^{+4}$   $Sn^{+4}$ ) линиям. Кроме того,  $Ge^{+4}$ ,  $As^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$   $Sn^{+4}$  являются ионными аналогами. Такая аналогия обуславливает химическое поведение, выраженное, в частности, в образовании комплексных тетраэдрических сульфоанионов ( $[GeS_4]^{-4}$   $[AsS_4]^{-4}$ ) и оксианионов типа  $[GeO_4]^{-4}$  и  $[AsO_4]^{-3}$ . Ионными аналогами германия являются также  $Sn^{+4}$ , образующий тетраэдрические сулфо- и оксианионы— $[SnS_4]^{-4}$  и  $[SnO_4]^{-4}$ .

Из аналогии в строении указанных ионов логически вытекает близость из поляризационных свойств, что в свою очередь, также весьма облегчает их изоморфизм. Активной поляризацией, обусловленной типом высокой положительной валентности и сравнительно небольшими величинами радиусов указанных ионов, может быть объяснена склонность рассматриваемых элементов входить в качестве центрального атома в комплексные анионы.

Так представляется нам причина сонахождения  $Ge$ ,  $As$ ,  $Sb$  и  $Sn$  в природе и выбор ими решеток сульфосолей.

### Выводы

1. Изучены сульфидные и некоторые другие минералы из многочисленных и разнотипных месторождений Малого Кавказа. Установлено, что повышенное содержание германия—0,01—0,1% связано только с цинковой обманкой, сульфоантимонитом (тетраэдрит) и сульфоарсенатом (энаргит) колчеданных месторождений.

Указано, что, с точки зрения концентрации германия, наиболее перспективными являются руды Биттибулахского, Кедабекского и Новогореловского месторождений.

2. Обращено внимание на повышенное содержание германия в Кедабекских отвалах.

3. Объяснены причины нахождения германия в сульфиде цинка и сульфосолях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и калий. ГОНТИ, 1939.
2. Виноградов А. П. „Геохимия“, № 1, 1956.
3. Германий. Сб. переводных статей из иностранной периодической литературы. ИЛ, 1955.
4. Гольдшмидт В. М., Петерс К. К. Геохимия германия. Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ.
5. Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. 1, 1950.
6. Сажин Н. П. Германий и его применение. „Химия и химическая промышленность“, № 5, 1956.
7. Эфендиев Г. Х. Геохимико-минералогический очерк серноколчеданных месторождений Азербайджана. Сб. „Геология серноколчеданных месторождений Чирагидзор-Тоганалинской группы“ Изд. АН Азерб. ССР, 1955.
8. Parich I. Econ. Geol., 23, 1928, 24, 1929.
9. Parich I. Chem. Zbl., 1, 1935.
10. Rundor L. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1955.
11. U. S. Bureau of mines minerals Gear book. Washington, 1949.
12. Vass I. I. Ann. Soc. Geol. Belg. Bull., 72, 19, 1948.

Г. Х. Эфендиев

Керманиумун кеокимясына даир

### ХУЛАСӘ

Надир вә сәпәләнмиш элементләрдән олан керманиум сон заманларда ән эффектли ярымкечиричи кими бөйүк әһәмийәт газанмышдыр. Бунулла әлагәдар олараг, керманиумун тәбии мәнбәләринин өйрәнилмәси, тәмиз керманиум металынын алынмасы вә с. мәсәләләр тәдгигатчыларын диггәт мәркәзиндә дурур. Һазырда керманиум сульфидли филизләрдән вә даш көмүрдән алыныр. Азәрбайжан ССР әрази-



синдә кениш инкишаф эдән сульфид ятагларынын минерал вә филизләриндә керманиумун олуб-олмасы бу вахта гәдәр өйрәнилмәшидир. Мәгаләдә мүәллийин бу сәһәдә апардығы тәдгигатын екуелары верилир. Мүхтәлиф типли бир чох филиз ятаглары минераллары вә филизләринин тәдгиги нәтичәсиндә мүәййән әдилмишдир ки, керманиумун нисбәтән йүксәк мигдары 0,04—0,1% ялныз сфалерит вә сулфодузларла (тетраедрит, энаркит) әләгәдардыр. Ялныз колчедан типли ятагларын көстәрилән минералларында изоморф шәклиндә керманиум вардыр. Полиметаллик вә башга тип ятагларын минерал ассосиясында иштирак эдән сфалерит вә сулфодузларда керманиум йохдур. Беләликлә, керманиум колчедан ятаглары үчүн „типик“ элемент һесаб олуна биләр. Керманиумун сфалеритин тәркибиндә олмасыны синк вә керманиумун икивалентли ионлары радиусларынын яхынлығы илә изаһ әтмәк лазымдыр. Бу минералын тәркибиндә синк вә керманиум изовалент хәтлә изоморфдур. Сулфодузларла кәлинчә, бурада керманиумун һетеровалент хәтлә бешвалентли арсеникум, стибиум, изовалент хәтлә исә станнум илә изоморф олдуғуну гәбул әтмәк лазымдыр. Юхарыда сайдығымыз элементләрин ионларынын гурулушундакы охшарлыг онларын изоморф мүнасибәтләринин әсасында дурур. Йүксәк мүсбәт валентлик ионларын гурулушунда олан охшарлыг, һәммин элементләрин мәркәзи атом кими комплекс анионларын тәркибинә дахил олмасыны асанлашдырыр.

Беләликлә, мәгаләдә бир тәрәфдән минерал вә филизләрин тәркибиндә керманиумун мигдары, филиз ятагларынын мүхтәлиф типләриндә керманиумун мигдарча пайлама мәнзәрәси вә бунун сәбәбләри, икинчи тәрәфдән керманиумун кеокиясынын бә'зи нәзәри чәһәтләринин изаһы верилир.

И. Л. БАҖБАНЛЫ, И. Г. ҺҮСЕЙНОВ

### АЗ МИГДАР БИСМУТУН РЕЙНЕКЕАТ ШӘКЛИНДӘ ЕНИ, СҮР'ӘТЛИ ҺӘЧМИ МЕТОДЛА МИГДАРИ ТӘЙЙНИ

Бисмутун мөвчуд һәчми мигдари тәййини методлары бир тәрәфдән дәгиг вә әтибарлы нәтичәләр вермәмәклә бәрәбәр анализин ичрасына чох вахт тәләб әдир, диһәр тәрәфдән онларын (һәчми методларын) әсасландығлары реакциялар кифайәт гәдәр һәссас дейилдир. Буна әләвә олараг демәк лазымдыр ки, бисмут вә ону чөкдүрән анионлар үчүн һәлә тәчрүби әһәмиййәти олан индикаторлар тапылмамышдыр. Бунларын нәтичәси олараг бисмутун һәчми мигдари тәййини методлары аз мигдар бисмуту тәййин әтмәк габиллийәтинә малик дейилдир. Оһа көрә дә бу методлар аналитик кимя тәчрүбәләриндә өзләринә тәтбиг сәһәси тапа билмәмишдир.

Сон заманлар аналитикләрин нәзәр-диггәтини аммонийтетрароданоднамминхромиат (рейнеке дузу)— $\text{NH}_4 [\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$  дузу чәләб әтмәкдәдир. Бу дуз бөйүк молекула чәкийә вә яхшы сечичилик габиллийәтинә маликдир.

Рейнеке дузу бә'зи надир вә әлван металларла, о чүмләдән дә бисмутла бөйүк молекула чәкийә малик, характерик рәнкли, суда чәтин һәлл олан кристаллик чөкүнтү әмәлә кәтирир:

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2] = \text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2] + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 \dots (1)$   
Катионларын әксәриййәти (Pb, Cu, Cd, Hg, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Sb, Pt вә Pd мүстәсна олмаг шәртилә) бисмутун рейнеке дузу илә мигдари тәййининә мане олмур.

1-чи реакция әсасланараг бисмутун чәки методу илә мигдари тәййини үзәриндә апарылан тәдгигат чап әдилмишдир.

Бу мәгаләдә, юхарыда көстәрилән реакция әсасланараг аз мигдар бисмутун һәчми методла мигдари тәййини үзәриндә апарылан тәдгигат нәтичәсиндә әлдә әдилән тәчрүбә фактларындан бәһс әдилир.

$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$ -ын тәркибиндәки компонентләрдән бу вә я башгасына әсасланараг, бисмуту долаы методла тәййин әтмәк мүмкүндүр. Комплекс ионун— $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$  тәркибиндәки компонентләрдән  $\text{Cr}^{+++}$  вә  $\text{CNS}'$ -ә әсасланараг бисмутун рейнекеат шәклиндә һәчми методла мигдари тәййинини, принцип әтибарилә ашағыдакы 3 вариантда апармаг олар:

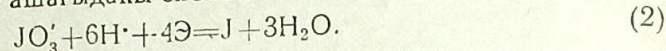
- 1) роданидин  $\text{KJIO}_3$ -ла титрләнмәсинә әсасланан йодатометрия;
- 2) роданидин  $\text{AgNO}_3$ -ла титрләнмәсинә әсасланан аркентометрия вә
- 3) хрому титрләнмәсинә әсасланан йодометрия методларыдыр.



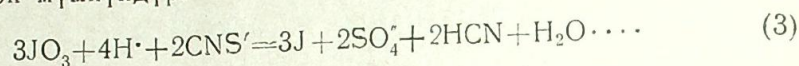
## 1. Йодатометрия методу.

Мә'лумдур ки,  $\text{KJO}_3$  турш мүнүттө роданидин тәркибиндәки  $\text{S}^{2-}$  ионуну сульфат туршусуна гәдәр оксидләшдирир.

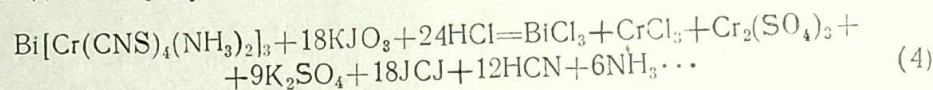
А. Д. Митчел вә В. М. Уорда [4] көрә  $\text{KJO}_3$ -ла кедән оксидләшмә-редуксия реакциялары ашағыдакы схематик тәнликлә ифадә олуна биләр.



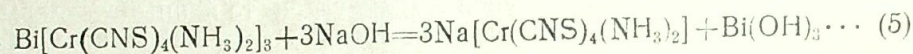
Мүәллифләрден биринин [1] тәдгигаты көстәрмишдир ки, суда һәлл олан рейнекеатларын диссоциациясынын дәринләшмәси нәтижәси оларга мүнүттә  $\text{CNS}^-$  ионлары һасил олур. Она көрә дә онлары (рейнекеатлары) парчаламадан хлорид туршусу мүнүтиндә билаваситә  $\text{KJO}_3$ -ла титрләмәк мүмкүндүр.



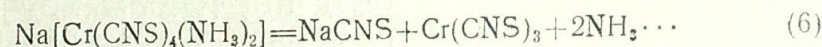
3-чү тәнлийә әсасән  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$ -ла  $\text{KJO}_3$  арасында кедән оксидләшмә-редуксия реакциясыны ашағыдакы шәкилдә язмаг олар:



$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$  чөкүнтүсү гәләвиләрдә вә 2N хлорид туршусунда асанлыгга һәлл олур.



5-чи реакциядан алынмыш  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$  гәләви мүнүттә, хуsusилә гыздырма шәраитиндә сабит олмаяраг тәзликлә парчаланыр:



Беләликлә,  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$ -ын парчаланмасы нәтижәсиндә мәһлула кечән  $\text{CNS}^-$ -и 3-чү реакция үзрә  $\text{HCl}$  туршусу мүнүтиндә  $\text{KJO}_3$ -ла титрләмәклә, бисмуту долайы йолла мигдари тә'йин этмәк олар. Чүнки комплекс ионун— $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  тәркибиндә бисмутла роданидин нисбәти чидди сурәттә сабитдир. 4-чү тәнликдән айдын олдуғу кими, бир атом бисмута 18 молекула  $\text{KJO}_3$  эквивалентдир. Демәли, тәклиф олунан йодатометрия методу кифайәт дәрәчәдә һәссаслыға мәликдир.

Йодатометрия методу илә бисмутун тә'йин олуна биләчәк минимум мигдарыны мүәййән этмәк үчүн бир сыра тәчрүбәләр апарылмышдыр. Тәчрүбә ишләри кимйәви тәмиз  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -дан һазырланмыш 0,1 N вә ашағы концентрациялы мәһлулар үзәриндә апарылмышдыр. Тәчрүбәләрден алыннан нәтижәләр 1-чи чәдвәлдә верилмишдир:

Чәдвәлдән айдын олур ки, йодатометрия методу илә 0,008 мг (8γ) бисмуту 1 мл чөкдүрмә һәчминдә гәнаәтләндиричи нәтижәләрлә тә'йин этмәк мүмкүндүр.

Бисмутун бә'зи мөвчуд һәчми методларыны тәчрүби йохлаяраг тәклиф олунан йодатометрия методу илә мүгайисә этдик.

а) Бисмутилбихромат методу. Мозер (6) көстәрир ки, бисмутун хромат вә я бихроматла чөкмәси реакциясына әсасланан һәчми методлардан аз-чох әтибарлысы Рупп вә Шауманын методудур.

1-чи чәдвәл

| Сыра №-си | Көтүрүлән бисмутун мигдары | KJO <sub>3</sub> -ын сәрфи, мл-лә |                           | KJO <sub>3</sub> -ын концентрациясы, N-лә | Тапылан бисмутун мигдары |        |
|-----------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|--------|
|           |                            | нәзәри һесабланмышдыр             | тәчрүбәдә сәрф олунмушдур |                                           | мг-ла                    | %-лә   |
| 1         | 4,07                       | 14,02                             | 14,00                     | 0,1                                       | 4,065                    | 99,86  |
| 2         | 0,884                      | 3,39                              | 3,4                       | 0,1                                       | 0,987                    | 100,30 |
| 3         | 0,492                      | 3,491                             | 8,5                       | 0,02                                      | 0,4925                   | 100,10 |
| 4         | 0,2012                     | 6,883                             | 6,88                      | 0,01                                      | 0,20115                  | 99,90  |
| 5         | 0,1006                     | 3,4415                            | 3,44                      | 0,01                                      | 0,10056                  | 99,96  |
| 6         | 0,04999                    | 3,42                              | 3,41                      | 0,005                                     | 0,4984                   | 99,70  |
| 7         | 0,02499                    | 1,709                             | 1,71                      | 0,005                                     | 0,2499                   | 100,00 |
| 8         | 0,01654                    | 1,132                             | 1,13                      | 0,005                                     | 0,01652                  | 99,86  |
| 9         | 0,00827                    | 0,565                             | 0,564                     | 0,005                                     | 0,008244                 | 99,68  |

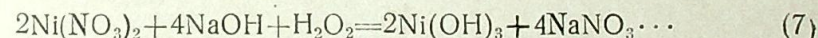
Рупп вә Шауман бисмуту отаг температурасында титри мә'лум хроматла чөкдүрәрәк (чөкүнтүнү юмурлар), хроматын артығыны йодометрия методу илә титрләмәклә бисмуту тә'йин эдирләр.

Мозер көстәрир ки, чөкдүрүчү олараг истифадә олунан бихроматын хроматла әвәз олунмасы нәтижәләри аз-чох яхшылашдыр. Чүнки мәһлулу туршулуғу бир гәдәр азалыр. Лакин бурада да анализин нәтижәси концентрация, температура вә туршулуғдан асылдыр. Чөкүнтү бузамилин аз да олса дәйишмәсиндән асылы олараг һәлл ола билир.

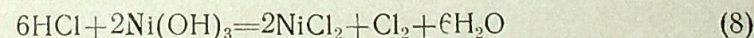
Үмумийәтлә бисмутилбихромат— $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  чөкүнтүсүнүн алынмасы реакциясына (бисмутун титрли хромат мәһлулу илә титрләнмәсинә,  $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  чөкүнтүсүнү һәлл этдикдән сонра мәһлула кечән хромат туршусунун титрләнмәсинә, бисмуту титрли хромат вә я бихроматла чөкдүрдүкдән сонра мәһлулда галан артыг хромат вә я бихроматын титрләнмәсинә) әсасланан һәчми методлар гәнаәтләндиричи нәтижәләр вермир [3].

б) Бисмутһексароданохромат методу. Г. Мар (7) бисмуту  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ -ла  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  шәклиндә чөкдүрәрәк комплексин тәркибиндәки  $\text{Cr}^{+++}$ -у әсас мүнүттә  $\text{H}_2\text{O}_2$ -лә хромата оксидләшдириб, хрому йодометрия методу илә титрләмәклә бисмуту долайы йолла тә'йин этмишдир.

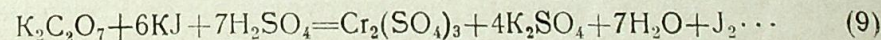
Бу методла бисмуту тә'йин этдикдә чыхым һәмишә нәзәри көзләнилән мигдардан чох олур. Оксидләшдиричинин ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) артығыны парчаламаг үчүн мәһлула  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  әләвә эдилир.



Әләвә эдилмиш  $\text{Ni}^{++}$  7-чи реакция үзрә оксидләшдиричинин артығы илә  $\text{Ni}^{++}$  оксидләшәрәк  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  шәклиндә чөкүр. Мәһлул хлорид туршусу илә туршулашдырылдыгда  $\text{Ni}^{++}$  дәрһал редуксия олунур.

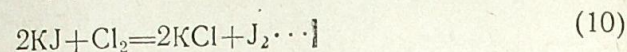


8-чи реакция үзрә алынмыш  $\text{Cl}_2$  исә  $\text{Cr}^{+6}$ -у  $\text{KJ}$ -ла (титрләмәдән әввәл) редуксия этдикдә



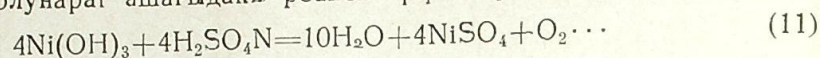


9-чу реакция үзрә алынган сәрбәст йодун мигдарыны артырыр. Чүн-ки  $\text{Cl}_2$  ашагыдакы реакция үзрә КJ-дән сәрбәст йод чыхарыр.



Нәтичәдә  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ын сәрфи артыр.

Хлорид туршусуну сульфат туршусу илә әвәз этдикдә исә  $\text{Ni}^{++}$  редуксия олунараг ашагыдакы реакция үзрә сәрбәст оксикен чыхарыр.



Оксидләшдиричинин артыгыны парчаламаг үчүн  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  әләвә этдикдә алынган чөкүнтүнү— $\text{Ni}(\text{OH})_3$  сүзмәклә айырыб, сонра титрләдикдә дә нәтичәләр нәзәри көзләнилән мигдардан артыг олур. Көрүнүр ки,  $\text{Ni}(\text{NO})_2$  оксидләшдиричинин артыгыны тамам парчалай билмир. Чүнки 7-чи реакция үзрә  $\text{Ni}^{++}$ -ин там оксидләшмәси  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ин концентрасиясындан асылыдыр.  $\text{H}_2\text{O}_2$  аз олдугда 7-чи реакция сона чатмыр. Она көрә дә мәһлулу тәкрарән узун мүддәт гайнатмаг лазым кәлир.

Бисмутун гексароданохромиат (Г. Мар методу) вә бисмутилбихромат методлары илә тәклиф олунаг йодатометрия методуну мүгайисә этдикдә алынган тәчрүби нәтичәләр 2-чи чәдвәлдә верилмишдир.

2-чи чәдвәлдән айдын олур ки, бисмутилбихромат методуну йодатометрия методу илә мүгайисә этмәк белә мүмкүн дейилдир. Бисмутилбихромат методу 207 мг бисмуту 20 % сәһв илә тә'йин әдир.

2-чи чәдвәл

| Бисмут һансы методла тә'йин әдилмишдир | Көтүрүлән бисмутун мигдары, мг-ла | Тапылан бисмутун мигдары |        |
|----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------|
|                                        |                                   | мг-ла                    | %-лә   |
| Бисмутилбихромат                       | 207,3                             | 166,2                    | 80,18  |
|                                        | 103,65                            | 77,53                    | 74,84  |
|                                        | 49,95                             | 36                       | 72,22  |
|                                        | 29,991                            | 20,13                    | 67,12  |
| Бисмутгексароданохромиат (Г.Мар)       | 9,997                             | 10,59                    | 105,9  |
|                                        | 6,847                             | 7,384                    | 107,8  |
|                                        | 4,74                              | 5,136                    | 108,3  |
|                                        | 2,984                             | 3,531                    | 118,9  |
| Йодатометрия                           | 4,07                              | 4,065                    | 99,86  |
|                                        | 0,984                             | 0,987                    | 100,30 |
|                                        | 0,04499                           | 0,04484                  | 99,70  |
|                                        | 0,01654                           | 0,01652                  | 99,86  |
|                                        | 0,00827                           | 0,008244                 | 99,68  |

Бисмутгексароданохромиат методу илә бисмуту тә'йин этдикдә исә нәтичәләр һәмишә нәзәри көзләнилән мигдардан чох алыныр. Бунун да сәбәбини юхарыда көстәрилдийи кими, оксидләшдиричинин мүһитдән тамам чыхарыла билмәмәсиндә ахтармаг лазым кәлир.

Чәдвәлдән көрүндүйү кими, бир тәрәфдән бисмутилбихромат вә бисмутгексароданохромиат методлары һәссаслыг вә дәгигликләринә көрә тәклиф әдилән йодатометрия методундан хейли кери галыр; ди-

кәр тәрәфдән, бисмутилбихромат вә бисмутгексароданохромиат методлары илә бисмуту тә'йин этдикдә анализин ичрасына 6—8 саат вахт тәләб олунур. Һалбуки, йодатометрия методу илә бисмуту тә'йин этмәк үчүн 1 саат вахт кифайәт әдир.

Бисмуту йодатометрия методу илә тә'йин этмәк үчүн ашагыдакы иш гайдасы верилир:

Иш гайдасы: анализ әдиләчәк мәһлулдан (гидролизин кетмәмәси үчүн мәһлулун туршулуғу 0,2 N-дан аз олмалыдыр) пипетлә 1—2 мл көтүрүб, 20—25 мл тутумлу стакана төкмәли, үзәринә көзләнилән һәр 1 мг бисмута 1 мл һесабы илә тәзә һазырланмыш вә сүзүлмүш 2,5 %-ли рейнеке дузу мәһлулу әләвә әдәрәк, стаканы бузлу суда арабир гарышдырмагла 15—20 дәгигә сахладыгдан сонра 4 №-ли сүзүчү ғыфдан сүзүлмәлидир. Сонра чөкүнтү ғыфын үстүндә бузлу суда союдулмуш спирт-бензол гарышыгы (1:1) вә яхуд союдулмуш мүтләг спиртлә 2—3 дәфә ююлараг 10 %-ли гайнар  $\text{NaOH}$ -да һәлл әдилмәлидир (мәһлулун һәчминин 10 мл-дән артыг олмамасы мәсләһәтдир). Ғыф исти су илә диггәтлә ююлмалыдыр. Чөкүнтү һәлл әдилмиш эрленмейер балонуну 5—10 дәгигә су һамамы үзәриндә ғыздырараг комплекс иону парчаламалыдыр.

Алынмыш мәһлулун үзәринә 10 мл  $\text{HCl}$  ( $d$  1,19) әләвә әдиб кран алтында союдараг, 5—10 мл тиофенләрдән тәмизләнмиш бензол төкмәли вә титри мә'лум  $\text{KJO}_3$ -ла титрләмәлидир. Титрләмә сонунчу дүшән  $\text{KJO}_3$  дамчысындан бензол лайы рәнксизләшәнә гәдәр давам әтдирилмәлидир.

Бисмутун фәиз илә мигдары ашагыдакы дүстурла һесабланыр:

$$\% \text{ Bi} = \frac{V \cdot T \cdot \text{Bi} \cdot 100}{18 \text{ KJO}_3 \text{ нүм. чәк.}}$$

Бурадан  $V$ —сәрф олунаг  $\text{KJO}_3$ -ын мл илә мигдары,  $T$  исә  $\text{KJO}_3$ -ын титридир.

Ғейд этмәк лазымдыр ки, титрләмәнин сонунда алынган үмуми мәһлулда  $\text{HCl}$ -ун концентрасиясы 4 N-дан аз олмамалыдыр. Әкс тәгдирдә 4-чу реакция үзрә алынмыш  $\text{JCl}$ -ун су илә гидролиз этмәсинин нәтичәси олараг  $\text{KJO}_3$ -ын сәрфи артыр вә беләликлә дә нәтичәләр һәгигәтдән узаглашыр [1, 2].

Туршулуғ 5 N-дан чох оларса  $\text{JCl}$ -ун һәлл олмасы чәтинләшир. Сары рәнкли  $\text{JCl}$  кристаллары бензол лайына кечәрәк реакциянын сонуну тутмағы чәтинләшдирир. Демәли, титрләмәнин сонунда мәһлулун туршулуғу 4—5 N олмалыдыр.

Һидрокенсулфид групуна дахил олан бә'зи элементләр ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Sb}^{++}$ ,  $\text{Pt}$  вә  $\text{Pb}$ ) мүстәсна олмаг шәртилә галан ағыр металллар, һәбелә гәләви вә гәләви-торпаг металллары нейтрал вә турш мүһитдә рейнеке дузу илә чөкмәдийи үчүн бисмутун һәчми методла мигдари тә'йининә мане олмамалыдыр. Лакин бу о демәк дейилдир ки, мүһитдәки кәнар ионларын бисмутрейнекеат чөкүнтүсү тәрәфиндән адсорбсия олунараг (ишчи мәһлулла реакция кирмәк габилийәтинә малик оланлар  $\text{Fe}^{++}$  вә с.) анализин нәтичәләрини һәгигәтдән узаглашдырмасы әһтималы арадан галхмыш олур.

Она көрә I, II, III аналитик групп катионларынын бисмутун йодатометрия методу илә тә'йининә нә чүр тә'сир көстәрмәсини айдынлашдырмаг үчүн бир сыра тәчрүбәлә әпарылмышдыр. Тәчрүбәләри әпармаг үчүн айры-айры катионларын бисмутла гарышыг мәһлулу һазырланмышдыр. Мәһлулда бисмутла катионларын һисбәти мг-ла 1:25 вә



1:50-йә кими иди. Һәмин мәһлулдан бисмут кхарыдакы иш гайдасы илә чөкдүрүләрәк йодатометрия методу илә тәйин әдилмишдир. Тәчрүбәләрдән алынган нәтичәләр 3-чү чәдвәлдә верилмишдир:

3-чү чәдвәл

| Мәһлулда 1 мг бисмута төвәфүг эдән катионларын<br>мгдары, мг-ла |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | Көтүрүлән<br>бисмутун мг-<br>дары, мг-ла                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Тапылан бисму-<br>тун мгдары |      |
|-----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------|
| Ba <sup>..</sup>                                                | Sr <sup>..</sup> | Ca <sup>..</sup> | Mg <sup>..</sup> | Co <sup>..</sup> | Ni <sup>..</sup> | Fe <sup>..</sup> | Fe <sup>..</sup> | Mn <sup>..</sup> | Cr <sup>..</sup> | Zn <sup>..</sup> | Al <sup>..</sup> | As <sup>..</sup> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | мг-ла                        | %-ла |
| 25<br>50                                                        | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 25<br>50         | 3,4235<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br>"<br> |                              |      |

3-чү чәдвәлдән айдын олур ки, бәзи ағыр металллар, һабелә гәләви вә гәләви-торпаг металллары бисмутун рейнеке дузу илә мигдари тәйининә мане олмур. Көстәрилән катионларын концентрасиясы бисмутун концентрасиясындан 50 дәфә аотыг олдуғда белә, бисмуту гәнаәтләндиричи нәтичәләрлә тәйин этмәк олур.

Мүһит туршулуғунун бисмутун тәйининә тәсирини тәдгиг этдикдә мүййән әдилмишдир ки, туршулуғу (чөкүнтүнүн үсгүндәки мәһлулун) 0,04N илә 1,29N арасында олан мәһлулда бисмуту Bi [Cr (CNS)<sub>4</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> шәклиндә хәтәсыз олараг мигдари тәйин этмәк олар.

Бисмутла суда чәтин һәлл олан бирләшмәләр әмәлә кәтирән анионлар бисмутла бирликдә олдуғда бу гәдәр йүксәк туршулуғда онларын өзләрини нечә апармаларыны, һабелә бисмутун тәйининә нә чүр тәсир көстәрмәләрини мүййәнләшдирмәк үчүн дә бир сыра тәчрүбәләр апарылмышдыр. Мәһлулда бисмутун көстәрилән анионлара нисбәти мг-ла 1:25 вә 1:50-йә кими иди. Тәчрүбәләрдән алынган нәтичәләр 4-чү чәдвәлдә верилмишдир.

4-чү чәдвәлдән айдын олур ки, көстәрилән анионларын (PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> вә AsO<sub>4</sub><sup>'''</sup>-дан башга) бисмута нисбәти 1:50-йә кими олдуғда бисмутун йодатометрия методу илә мигдари тәйининә хәләл кәтирмишдир.

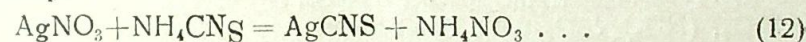
4-чү чәдвәл

| Сыра №-си | Мәһлулда 1 мг бисмута тәвафуг эдән анионларын мигдары, мг-ла |                                |                               |                                              |                                             |                               |                                | Көтүрүлән бисмутун мигдары, мг-ла | Тапылан бисмутун мигдары |       |
|-----------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------|
|           | SO <sub>4</sub> <sup>..</sup>                                | AsO <sub>4</sub> <sup>..</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>..</sup> | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>..</sup> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>..</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>..</sup> | BiO <sub>3</sub> <sup>..</sup> |                                   | мг-ла                    | %-ла  |
| 1         | 25                                                           |                                |                               |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 2         | 50                                                           |                                |                               |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 3         |                                                              | 25                             |                               |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 4         |                                                              | 50                             |                               |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 5         |                                                              |                                | 25                            |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,022                    | 98,83 |
| 6         |                                                              |                                | 50                            |                                              |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 7         |                                                              |                                |                               | 25                                           |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,022                    | 98,83 |
| 8         |                                                              |                                |                               | 50                                           |                                             |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 9         |                                                              |                                |                               |                                              | 25                                          |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 10        |                                                              |                                |                               |                                              | 50                                          |                               |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 11        |                                                              |                                |                               |                                              |                                             | 25                            |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 12        |                                                              |                                |                               |                                              |                                             | 50                            |                                | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 13        |                                                              |                                |                               |                                              |                                             |                               | 25                             | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |
| 14        |                                                              |                                |                               |                                              |                                             |                               | 50                             | 4,07                              | 4,06                     | 99,75 |

Лакин PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> вә AsO<sub>4</sub><sup>'''</sup> анионларынын концентрасиясы бисмута нисбәтән 50 дәфә артыг олдуғда тапылан бисмутун мигдары нәзәри көзләнилән мигдардан 1,17% аз олур. Көрүнүр ки, мүһит туршулуғунун 1,29 N олмасына бахмаяраг, PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> вә AsO<sub>4</sub><sup>'''</sup> анионлары аз да олса, мүййән мигдар бисмуту чөкдүрә билмишләр. Һәмин анионларын (PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> вә AsO<sub>4</sub><sup>'''</sup>) чөкдүрдүйү бисмутун [Cr(CNS)<sub>4</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> иону васитәсилә KJO<sub>3</sub>-ла реакцияя кирә билмәмәси нәтичәси олараг фаиз нәзәри көзләнилән мигдардан аз олмушдур.

## 2. Аркентометрия методу:

Комплексионун—[Cr (CNS)<sub>4</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> тәркибиндәки CNS<sup>-</sup>-и AgNO<sub>3</sub>-ла титрләмәк олар.



Юхарыда көстәрилән иш гайдасы үзрә алынмыш Bi [Cr (CNS)<sub>4</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> чөкүнтүсүнү 10%-ли NaOH-ла гыздырмагла (су һамамында) парчалаяраг мәһлула кечиртдикдән сонра, сиркә туршусу илә туршулашдырыб, 2—3 дамчы эозин (0,5%-ли суда мәһлулу) әләвә эдәрәк титри мәлүм AgNO<sub>3</sub> мәһлулу илә титрләнир. Ахырынчы дамчыда чөкүнтүнүн рәнки кәскин дәйишәрәк чәһрайы рәнкә кечир.

Бисмутун фаиз илә мигдары ашағыдакы дүстурла һесабланыр:

$$\%, \text{Bi} = \frac{V \cdot T \cdot \text{Bi} \cdot 100}{12 \text{ AgNO}_3 \cdot \text{нүм} \cdot \text{чәк}}$$

Бурадан V—сәрф олунан AgNO<sub>3</sub>-ын мл илә мигдары, T исә AgNO<sub>3</sub>-ын титридыр.

Аркентометрия методу илә бисмутун тәйин әдилә биләчәк максимум вә минимум мигдарыны мүййән этмәк үчүн бир сыра тәчрүбәләр апарылмышдыр. Тәчрүбәләрин нәтичәләри 5-чи чәдвәлдә верилмишдир:



5-чу чадвал

| Сыра<br>№-сн | Көтүрүлөн<br>бисмутун<br>мигдары,<br>мг-ла | 0,02 NaAgNO <sub>3</sub> -ын сэрфи, мг-ла |                              | Тапылан бисмутун мигдары |       |
|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------|
|              |                                            | нээри hesab-<br>ланмышдыр                 | тэчрүбэдэ сэрф<br>олунмушдур | мг-ла                    | %-лэ  |
| 1            | 9,997                                      | 28,74                                     | 28,7                         | 9,9825                   | 99,86 |
| 2            | 9,997                                      | 28,74                                     | 28,68                        | 9,976                    | 99,79 |
| 3            | 6,847                                      | 19,685                                    | 19,60                        | 6,818                    | 99,58 |
| 4            | 6,847                                      | 19,685                                    | 19,65                        | 6,835                    | 99,82 |
| 5            | 3,4235                                     | 9,839                                     | 9,80                         | 3,409                    | 99,59 |
| 6            | 3,4235                                     | 9,839                                     | 9,80                         | 3,407                    | 99,59 |
| 7            | 1,5                                        | 4,312                                     | 4,30                         | 1,496                    | 99,75 |
| 8            | 1,5                                        | 4,312                                     | 4,29                         | 1,494                    | 99,54 |
| 9            | 0,984                                      | 2,64                                      | 2,5                          | 0,8697                   | 88,39 |
| 10           | 0,984                                      | 2,64                                      | 2,5                          | 0,8697                   | 88,39 |

Чөдвэлдэн айдын олур ки, аркентометрия методу 1,5 мг-дан аз мигдар бисмүтү тэйин этмэк габиллийэтинэ малик дейилдир.

Гейд этмэк лазымдыр ки, бисмутрейнекеат —  $\text{Bi} [\text{Cr} (\text{CNS})_4 (\text{NH}_3)_2]_2$  чөкүртүсүнү  $\text{NaOH}$ -да парчаладыгдан сонра алынан маһлулу һәм асетаг туршусу вә һәм дә азот туршусу илә туршулашдырмаг олар. Бу шәртлә ки, маһлулда азот туршусунун концентрасиясы 0,1N-дан чоһ олмасын. Әкс тәгдирдә роданидин мүәййән миғдары оксидләшә билир ки, бу да нәтиҗәләри һәгигәтдән узаглашдырыр.

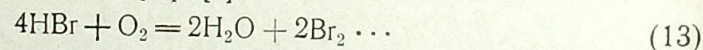
Мәһлулу туршулашдырмаг үчүн сульфат вә я хлорид туршусундан истифадә этмәк олмаз. Чүнки  $\text{Cl}^-$  иону  $\text{Ag}$  илә чәтин һәлл олан,  $\text{SO}_4^{2-}$  иону исә  $\text{Ag}$ -ла зәиф һәлл олан бирләшмә әмәлә кәтирир.

### 3. Йодометрия методу.

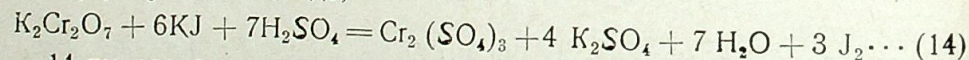
Бисмутрейнекеатын таркибиндеки компонентләрден  $\text{Cr}^{III}$ -да әсас-  
ланараг бисмуту долайы йолла тә'йин этмәк олар. Комплекс ионун—  
 $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  таркибиндеки  $\text{Cr}^{III}$ -у мұвафиг оксидләшдиричиләрлә  
оксидләшдирәк йодометрия методу илә титрләмәклә бисмуту тә'-  
йин этмәк олар.

Cr<sup>III</sup>-у эсагы мүнүттө  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , турш мүнүттө исә  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  вә я башгалары илә оксидләшдирмәк олар. Көстәрилән оксидләшдирчиләрлә хрому оксидләшдирдикдә, бир тәрәфдән методун дәгиглийи азалыр; диқәр тәрәфдән исә анализин ичрасы үчүн узун вахт тәләб олунур. Хрому  $\text{Br}_2$  вә я  $\text{KBrO}_3$ -ла оксидләшдирдикдә мәһлулдакы бромү гайнатмагла тамам говмаг лазым кәлир. Буна исә узун вахт тәләб олунур [2].

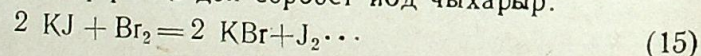
$\text{KBrO}_3$  вә  $\text{Br}_2$ -ун редуциясы реакциясында алынмыш  $\text{KBr}$  турш мүнүттө  $\text{HBr}$ -а чеврилир,  $\text{HBr}$  исә һаванын оксикени илә оксидләшәрәк сәрбәст бром әмәлә кәтирир [5].



13-чү реакция үзрә алынмыш  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cr} + 6\text{-y}$  КJ-лә (титрләмәдән  
эввәл) редукция этдикдә,



14-чү реакция үзрә алынган сәрбәст йодун мигдарыны артырыр. Чүнки  $\text{Br}_2$  15-чи реакция үзрә  $\text{KJ}$ -дән сәрбәст йод чыхарыр.



15-чи реакция үзрә алынмыш әлавә йод  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ын сәрфини арты-  
рарак, бисмутун фаизинин нәзәри көзләнилән мигдардан чох олма-  
сына сәбәб олур.

Хрому эсаси мүнхтдә  $\text{Na}_2\text{O}_2$  вә я  $\text{H}_2\text{O}_2$  илә оксидләшдирдикдә, пероксидләр артығыны говмаг үчүн мәнлулу туршулашдыраг гайнатмаг лазым кәлир. Пероксидләр эсаси мүнхтдә оксидләшдиричи олдулары һалда, турш мүнхтдә гүввәли оксидләшдиричиләрә гаршы редуксия эдичидирләр. Она кәрә дә мәнлулу туршулашдыраг гайнатдыгда хромун мүййән мигдары редуксия олунур вә нәтичәдә фанз азалыр.

Бизим тәчрүбә шәраитимиздә хрому оксидләшдирмәк үчүн  $\text{KMnO}_4$  вә  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ -ын даһа әлверишли реактив олмасы айдын олду.

Бисмутрейнекеат чөкүнтүсү гайнар 10%-ли. Na OH-да һәлл эдиләрәк юхарыда кестәрилән оксидләшдиричиләрлә (мүвафиг сурәтдә я турш вә я да әсаси мүнһтдә) оксидләшдирилмишдир. Мүхтәлиф оксидләшдиричиләрлә хрому оксидләшдирдикдә алынан нәтичәләр 6-чы чәдвәлдә верилмишдир:

6-чы чадвал

| Сыра<br>№-си | Хромун<br>оксидлеш-<br>диричилери     | Көтүрүлөн<br>бисмутун<br>мигдары,<br>мг-лэ | 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ын<br>сэрфи, мл-лэ |                                   | Тапылан бисмутун<br>мигдары |       |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------|
|              |                                       |                                            | нэзери<br>hesаплан-<br>мышдыр                               | тэчрүбэдэ<br>сэрф олун-<br>мушдур | мг-ла                       | %-лэ  |
| 1            | $\text{Br}_2$                         | 6,847                                      | 3,037                                                       | 3,10                              | 6,988                       | 102,1 |
| 2            | $\text{KBrO}_3$                       | 6,847                                      | 3,037                                                       | 3,10                              | 6,988                       | 102,1 |
| 3            | $\text{H}_2\text{O}_2$                | 6,847                                      | 3,037                                                       | 3,00                              | 6,763                       | 98,77 |
| 4            | $\text{Na}_2\text{O}_2$               | 6,847                                      | 3,037                                                       | 3,15                              | 7,101                       | 103,7 |
| 5            | $\text{KMnO}_4$                       | 6,847                                      | 3,047                                                       | 3,03                              | 6,831                       | 99,76 |
| 6            | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 6,847                                      | 3,037                                                       | 3,04                              | 6,853                       | 100,1 |

Чэдвэлдэн айдын олур ки, оксидлэшдирмэни  $\text{KMnO}_4$  вэ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ла апардыгда алынган нэтичэлэр нэзэри көзлэнилэн мигдара чох яхын олур. Она көрө биз дэ  $\text{Cr}^{+++}$ -у  $\text{KMnO}_4$  вэ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ла оксидлэшдирэрэк, йодометрия методу илэ титрлэмэклэ бисмуту долайы йолла тэ'йин этдик.

Бисмутун йодометрия методу илэ тэ'йин олуна билэчэк минимум мигдарыны мүййэн этмэк үчүн бир сыра тэчрүбэлэр апарылмышдыр. Тэчрүбэлэрдэн алынган нэтичэлэр 7-чи чэдвэлдэ верилмишдир:

Бисмутун фаизлэ мигдары ашагыдакы дүстурла һесабланыр:

$$\% \text{ Bi} = \frac{V \cdot T \cdot \text{Bi} \cdot 100}{9 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{нүм. чэк.}}$$

Бурадан  $V$  — сэрф олуан  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ын мл илэ мигдары,  $T$  исэ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ын титридыр.

Чэдвэлдэн айдын олур ки, йодометрия методу илэ 0,984 мг бис-  
муту 0,35% вэ 0,492 мг бисмуту исэ 3,78% сэнв илэ тэ'йин этмэк  
олур.

Демэли, йодометрия методу 1 мг-дан аз мигдар бисмуту тэ'йин этмэк габилийэтинэ малик дейилдир. Бундан башга, комплекс ионун тэркибиндэки хрому мүхтэлиф оксидлэшдиричилэрлэ оксидлэшдирэрэк йодометрия методу илэ титрлэмэклэ, бисмуту долайы йолла тэ'йин этмэк үчүн 5—6 саат вахт тэлэб олунур.



7-чи чөдвэл

| Сыра<br>№-си | Көтүрүлөн<br>бисмутун<br>мг-ла | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ын сарфи,<br>мл лэ |                                   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ын<br>концентра-<br>циясы, N-лэ | Тапылан бисмутун<br>мг-лары |        |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|
|              |                                | нээри<br>hesаблан-<br>мышдыр                                      | тэчрүбэдэ<br>сарф олун-<br>мушдур |                                                                                | мг-ла                       | %-лэ   |
| 1            | 6,847                          | 3,037                                                             | 3,04                              | 0,00,1                                                                         | 6,853                       | 100,1  |
| 2            | 6,847                          | 3,037                                                             | 3,03                              | 0,00,1                                                                         | 6,831                       | 99,76  |
| 3            | 3,4235                         | 15,185                                                            | 15,2                              | 0,01                                                                           | 3,4265                      | 100,10 |
| 4            | 3,4235                         | 15,185                                                            | 15,1                              | 0,01                                                                           | 3,414                       | 99,43  |
| 5            | 0,984                          | 4,365                                                             | 4,35                              | 0,01                                                                           | 0,9806                      | 99,65  |
| 6            | 0,984                          | 4,365                                                             | 4,35                              | 0,01                                                                           | 0,9816                      | 99,65  |
| 7            | 0,492                          | 2,182                                                             | 2,10                              | 0,01                                                                           | 0,4734                      | 99,22  |
| 8            | 0,492                          | 2,182                                                             | 2,10                              | 0,01                                                                           | 0,4734                      | 99,22  |

Бисмуту рейнекеат шаклинде чөкдүрдүкдөн сонра, ону мигдари тэ'йин этмэк үчүн Cr''' вэ я CNS-ин титрләнмәсинә әсасланан 3 вариантдан истифаде этмэк олар. Лакин тэчрүбә көстәрир ки, хромун титрләнмәсинә әсасланан йодомертрия вә роданидин титрләнмәсинә әсасланан аркентометрия методлары истәр дегиглик вә истәрсә дә сүр'әт ә'тибарилә роданидин KJO<sub>3</sub>-ла титрләнмәсинә әсасланан йодатометрия методундан хейли кери галыр. Она көрә дә бисмутун һәчми методла мигдари тә'йини комплекс чөкүнтүнүн тәркибиндәки роданидин KJO<sub>3</sub>-ла титрләнмәсинә әсасланан йодомертрия методу илә апарылмышдыр. Тәклиф олунан һәчми методларын мүгайисәси 8-чи чөдвәлдә верилмишдир:

8-чи чөдвэл

| Бисмут һансы<br>методла тә'йин<br>әдилмишдир | Анализә сарф<br>әдилән вахт<br>саатла | Көтүрүлән бис-<br>мутун миг-<br>дары, мг-ла | Тапылан бисмутун мигдари |        |
|----------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|--------|
|                                              |                                       |                                             | мг-ла                    | %-лэ   |
| Аркентометрия                                | 1                                     | 6,847                                       | 6,818                    | 99,58  |
|                                              | 1                                     | 3,4235                                      | 3,409                    | 99,59  |
|                                              | 1                                     | 1,5                                         | 1,496                    | 99,71  |
|                                              | 1                                     | 0,984                                       | 0,867                    | 88,39  |
| Йодомертрия                                  | 6                                     | 6,847                                       | 6,831                    | 99,76  |
|                                              | 6                                     | 3,4235                                      | 3,404                    | 92,43  |
|                                              | 6                                     | 0,984                                       | 0,9806                   | 99,65  |
|                                              | 6                                     | 0,492                                       | 0,4734                   | 96,22  |
| Йодатометрия                                 | 1                                     | 4,07                                        | 4,065                    | 99,86  |
|                                              | 1                                     | 0,984                                       | 0,987                    | 100,30 |
|                                              | 1                                     | 0,492                                       | 0,4925                   | 100,10 |
|                                              | 1                                     | 0,1005                                      | 0,10056                  | 99,96  |
|                                              | 1                                     | 0,04499                                     | 0,04484                  | 99,70  |
|                                              | 1                                     | 0,0499                                      | 0,0499                   | 100,00 |
|                                              | 1                                     | 0,01654                                     | 0,01652                  | 99,86  |
|                                              | 1                                     | 0,00827                                     | 0,008244                 | 99,68  |

Чөдвәлдән көрүндүйү кими тәклиф олунан һәчми методлары мүгайисә этдикдә айдын олур ки, сүр'әт вә дегиглик ә'тибарилә йодатометрия методу галан ики методдан үстүндүр. Йодатометрия методу илә 0,008 мг бисмуту 99,68% нәтичә илә тә'йин этмэк олар.

Аркентометрия методу сүр'әт ә'тибарилә йодомертрия методундан үстүн, йодатометрия методуна исә барабардир. Лакин дегиглик ә'тибарилә икисиндән дә кери галыр.

Аркентометрия методу илә 1 мг бисмуту 88,39% нәтичә илә тә'йин этмэк мүмкүн олдуғу һалда, йодомертрия методу илә 1 мг бисмуту хәтәсыз тә'йин этмэк олур.

Лакин йодомертрия методу сүр'әт ә'тибарилә һәм йодатометрия методундан, һәм дә аркентометрия методундан кери галыр. Чүнки комплекс ионун тәркибиндәки Cr'''-ун оксидләшдирилмәси узун вахт тәләб әдир.

## Нәтичә

1. Бисмуту тә'йин этмэк үчүн онун рейнеке дузу NH<sub>4</sub>[Cr(CNS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O илә әмәлә кәтирдийи бисмутрейнекеат комплекс бирләшмәсинин тәркибиндәки компонентләрин титрләнмәсинә әсасланан 3 ени һәчми метод тәклиф әдилир. Методлар, Bi[Cr(CNS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> чөкүнтүсүнүн тәркибиндәки Cr... вә я CNS'-и мувафиг реактивләрлә титрләмәклә, бисмутун долайы йолла тә'йин әдилмәси принципинә әсасланмышлар.

2. Тәклиф олунан һәчми методлардан йодатометрия методу илә 8ү бисмуту гәнаәтләндиричи нәтичәләрлә тә'йин этмэк мүмкүндүр. Галан ики метод исә һәм сүр'әт, һәм дә дегиглик ә'тибарилә йодатометрия методундан кери галыр. Белә ки, аркентометрия методу илә 1,5 мг, йодомертрия методу илә исә 1 мг-дан аз мигдар бисмуту тә'йин этмэк мүмкүн дейилдир.

3. Рейнеке дузунун сечичилик габилийәтинә малик олмасы, һәмчинин дә чөкдүрмә просесинин йүксәк туршулуға малик мәһлулда апарылмасы нәтичәси олараг, I, II, III, аналитик груп катионлары, һабелә бисмутла чәтин һәлл олан чөкүнтү әмәлә кәтирән PO<sub>4</sub>'''', AsO<sub>4</sub>'''', Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>''' кими анионлар да бисмутун тәклиф олунан һәчми методларла мигдари тә'йининә мане олмур.

## ӘДӘБИЙАТ

1. Багбанлы, И. Л. Йодатометрический метод анализа комплексных соединений. „Изв. АН Азерб. ССР“, №9, 1948.
2. Багбанлы И. Л. Объемно-йодатометрический метод определения кадмия. „Изв. АН Азерб. ССР“ №5, 1956.
3. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута, 1953.
4. Митчел А. Д. и Уорд В. М. Новые методы химического количественного анализа. М. — Л., 1933.
5. Тредвелл Ф. И. Курс аналитической химии. Качественный анализ М. — Л., 1946.
6. Moser L. Z. Anal. Chem., 208, 313 — 316, 1932.
7. Mahr T. Z. anorg. Chem., 46, 223—241, 1907.

И. Л. Багбанлы, И. К. Гусейнов

## Количественное определение малого количества висмута в виде рейнекеата висмута объемным способом

## РЕЗЮМЕ

При объемном определении малого количества висмута получается неудовлетворительный результат из-за недостаточной точности и чувствительности существующих объемных методов определения вис-



мута. Комплексная соль тетрароданоdiamминхромата аммония (соль рейнеке)  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуется сравнительно большим молекулярным весом и избирательной способностью. Эта соль образует с висмутом кристаллический осадок, имеющий большой молекулярный вес и характерный желтый цвет.

В настоящем сообщении вкратце излагаются результаты исследований по количественному определению висмута в виде рейнекеата  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$  с объемным окончанием.

Принцип объемного метода определения висмута основывается на титровании одного из компонентов в составе комплексного осадка роданида или хрома, причем хром можно определить йодометрическим, а роданид—йодатометрическим и аргентометрическим способами.

Из указанных вариантов йодатометрический метод определения висмута основывается на титровании  $\text{CNS}$  йодатом калия— $\text{KJO}_3$  в солянокислой среде. Полученный осадок  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$  легко растворяется в 2 *N* соляной кислоте и в 10% горячем растворе едкой щелочи, причем растворение сопровождается полным разложением комплексной молекулы, вследствие чего раствор обогащается ионами роданида, который был титрован  $\text{KJO}_3$  в сильно солянокислой среде.

Установлено, что йодатометрическим методом можно определить 0,008 мг висмута с достаточной точностью.

Сопоставлением предложенного йодатометрического метода с объемными методами (бисмутилбихроматный и бисмутгексароданохроматный) установлено, что йодатометрический метод определения висмута по точности и скорости в несколько раз превышает существующие методы.

Кислотность раствора над осадком можно довести до 1,29 *N*, причем из такого раствора висмут осаждается количественно. При такой кислотности определения висмута в виде рейнекеата не мешают катионы I, II, III аналитических групп, а также такие анионы, которые образуют труднорастворимые соединения висмута, какими являются фосфаты  $\text{PO}_4^{3-}$  и арсенаты  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

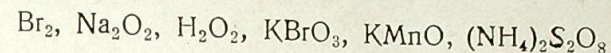
Пропись: Испытуемый раствор висмута подкисляют азотной кислотой с таким расчетом, чтобы после прибавления осадителя кислотность в растворе была в пределах от 0,04 *N* до 1,29 *N*. Затем прибавляют на каждый ожидаемый 1 мг висмута 1 мл свежеприготовленного 2,5% раствора соли рейнеке. Стакан с содержимым выдерживают в ледяной воде в течение 15—20 минут. Осадок фильтруется через воронку Нутча № 4. Для переноса кристаллов из стакана пользуются 1% охлажденным раствором соли рейнеке, затем промывают 2—3 раза охлажденной смесью спирта и бензола (1:1) или же охлажденным абсолютным спиртом. Осадок растворяют в воронке 10% горячим раствором  $\text{NaOH}$ . После этого воронку тщательно промывают горячей водой. Для разложения комплексной молекулы в полученном фильтрате содержимое колбы выдерживают в течение 5—10 минут на водяной бане. Затем к раствору прибавляют 10 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ) и охлаждают под краном; прибавляют 5—10 мл бензола и титруют титрованным раствором  $\text{KJO}_3$ . От последней капли  $\text{KJO}_3$  бензольный слой полностью обесцвечивается, что показывает конец титрования.

Второй вариант—аргентометрический метод определения висмута основывается на титровании  $\text{CNS}$  посредством  $\text{AgNO}_3$  по Фаянсу.

После разложения рейнекеата висмута 10% раствором щелочи раствор подкисляют уксусной кислотой, прибавляют 2—3 капли водного раствора эозина и титруют с  $\text{AgNO}_3$  до перехода цвета осадка с

желтого в интенсивно розово-красный. Аргентометрическим методом можно определить 1,5 мг висмута с достаточной точностью.

Третий вариант—йодометрический метод определения висмута основывается на титровании хрома йодометрическим способом после окисления его в хромовую кислоту. Раствор от разложения  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$  подвергается окислению. Окисление хрома можно производить посредством:



или другими окислителями соответственно в кислой или щелочной среде.

Следует отметить, что эти способы окисления хрома имеют существенные недостатки как в отношении точности, так и в отношении продолжительности анализа.

Йодометрическим методом можно определить 1 мг висмута с удовлетворительной точностью.

Сопоставлением предложенных вариантов объемного определения висмута (йодатометрический, аргентометрический и йодометрический) установлено, что йодатометрический метод определения висмута по точности и скорости анализа превосходит другие указанные методы.



В. Ф. НЕГРЕЕВ, Д. М. АБРАМОВ

### О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЗОНЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО СМАЧИВАНИЯ

Коррозия стали при периодическом смачивании морской водой является наиболее опасной как по своим размерам, так и по трудностям защиты [4, 5, 12].

Особенно интенсивные коррозионные разрушения наблюдаются в надводном участке стальных свай морских сооружений, на высоте 0,5—1,0 м выше уровня воды, что приводит к значительному уменьшению их прочности [3]. Коррозия в этой зоне до последнего времени не была изучена с точки зрения влияния различных факторов на электрохимический процесс ее развития. Коррозия стали при периодическом смачивании морской или речной водой должна рассматриваться как процесс, протекающий с кислородной деполяризацией под тонкими пленками электролита. Несмотря на большое количество работ по атмосферной коррозии [2, 10, 13, 14], электрохимические исследования процесса, протекающего под тонкими слоями электролита, до самого последнего времени затруднялись отсутствием соответствующей методики. Лишь недавно в отделе коррозии Института физической химии АН СССР И. Л. Розенфельдом и его сотрудниками разработана методика проведения электрохимических исследований атмосферной коррозии металлов [8, 9]. Основные трудности при изучении процессов, протекающих в тонких пленках электролитов, заключаются в том, что необходимо создать на поверхности металла точно фиксированный слой электролита, не изменяющийся со временем, обеспечить равномерную поляризацию электродов и измерение электродных потенциалов.

В настоящей работе, используя указанные выше работы, нами сделана попытка выяснить кинетику электродных процессов на стали в различных электролитах, контролирующие факторы коррозионного процесса и влияние образовавшихся продуктов коррозии на усиление коррозии стали при периодическом смачивании. Работа с тонкими пленками проводилась на специально сконструированном приборе (рис. 1).

Пленка электролита на образце создавалась нанесением определенного количества жидкости из микропипетки. Толщина пленки электролита вычислялась по поверхности пластины и объему электролита. Чтобы сохранить в значительной мере толщину пленки в течение опыта, относительная влажность поддерживалась достаточно высокой (98%) благодаря наличию насыщенного раствора сульфата



В. Ф. НЕГРЕЕВ, Д. М. АБРАМОВ

## О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЗОНЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО СМАЧИВАНИЯ

Коррозия стали при периодическом смачивании морской водой является наиболее опасной как по своим размерам, так и по трудностям защиты [4, 5, 12].

Особенно интенсивные коррозионные разрушения наблюдаются в надводном участке стальных свай морских сооружений, на высоте 0,5—1,0 м выше уровня воды, что приводит к значительному уменьшению их прочности [3]. Коррозия в этой зоне до последнего времени не была изучена с точки зрения влияния различных факторов на электрохимический процесс ее развития. Коррозия стали при периодическом смачивании морской или речной водой должна рассматриваться как процесс, протекающий с кислородной деполяризацией под тонкими пленками электролита. Несмотря на большое количество работ по атмосферной коррозии [2, 10, 13, 14], электрохимические исследования процесса, протекающего под тонкими слоями электролита, до самого последнего времени затруднялись отсутствием соответствующей методики. Лишь недавно в отделе коррозии Института физической химии АН СССР И. Л. Розенфельдом и его сотрудниками разработана методика проведения электрохимических исследований атмосферной коррозии металлов [8, 9]. Основные трудности при изучении процессов, протекающих в тонких пленках электролитов, заключаются в том, что необходимо создать на поверхности металла точно фиксированный слой электролита, не изменяющийся со временем, обеспечить равномерную поляризацию электродов и измерение электродных потенциалов.

В настоящей работе, используя указанные выше работы, нами сделана попытка выяснить кинетику электродных процессов на стали в различных электролитах, контролирующие факторы коррозионного процесса и влияние образовавшихся продуктов коррозии на усиление коррозии стали при периодическом смачивании. Работа с тонкими пленками проводилась на специально сконструированном приборе (рис. 1).

Пленка электролита на образце создавалась нанесением определенного количества жидкости из микропипетки. Толщина пленки электролита вычислялась по поверхности пластины и объему электролита. Чтобы сохранить в значительной мере толщину пленки в течение опыта, относительная влажность поддерживалась достаточно высокой (98%) благодаря наличию насыщенного раствора сульфата



кальция. Равномерное распределение тока обеспечивалось посредством электролитических ключей, заполненных солевым раствором агара, подводящих ток к основному электроду с четырех сторон. Благодаря такой конструкции исключалась возможность попадания продуктов электролиза, выделяющихся на вспомогательном электроде, в рабочую зону.

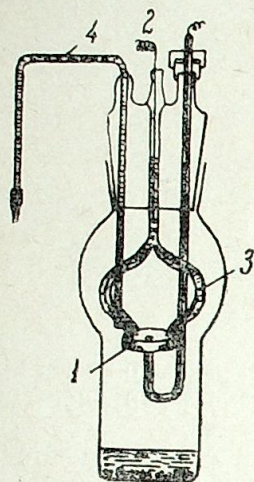


Рис. 1

1—электрод (основной);  
2—электрод (вспомогательный); 3—электролитические ключи;  
4—трубка для контакта с каломельным электродом

Для того, чтобы практически избежать заметного влияния омического падения потенциала на значение измеряемого электродного потенциала, носик электролитического ключа от каломельного электрода помещался в одной плоскости и непосредственной близости с поляризуемым электродом. Стальной электрод армировался в оправу из плексигласа, наличие которой позволяло разместить электролитические ключи на некотором расстоянии от поляризуемого электрода и устранить влияние мениска жидкости на равномерность толщины пленки. Общая поверхность электрода и оправы была  $10,6 \text{ см}^2$ .

Крепление электрода осуществлялось с помощью специального стеклянного держателя. Перед каждым опытом электрод стабилизировался под пленкой электролита в течение определенного времени до установления стационарного значения потенциала. Создавались тонкие пленки каспийской морской и пресной (шолларской) воды, а также искусственно приготовленных растворов некоторых солей, входящих в состав каспийской морской воды. Концентрация этих солей в растворах создавалась такой, как и в морской воде.

Химический состав испытуемой стали (%)

| C    | Mn   | Si    | P     | S     |
|------|------|-------|-------|-------|
| 0,10 | 0,36 | 0,018 | 0,017 | 0,037 |

На рис. 2 приводятся кривые катодной поляризации стали в морской и пресной воде. Значения потенциалов вычислены по отношению к нормальному водородному электроду.

Как видно из представленных кривых, с уменьшением толщины пленки скорость катодного процесса резко возрастает. Приток кислорода к корродирующей поверхности происходит интенсивнее в тонких пленках электролита, в связи с этим происходит интенсивная кислородная деполаризация катодных участков. Скорости катодного процесса под тонкими пленками морской и пресной воды практически одинаковы.

При анализе кривых анодной поляризации под пленками этих же вод (рис. 3) видно явное различие между морской и пресной водой. В последнем случае наблюдается значительно большее замедление анодного процесса. При более тонких пленках морской воды (100  $\mu$ ) скорость анодного процесса несколько замедляется, по сравнению с более толстыми (500  $\mu$ ) пленками, что связано с лучшим притоком кислорода и возможностью возникновения частичной пассивации металла. Однако, в обоих случаях степень облегчения катодного про-

цесса на стали под тонкими пленками значительно превышает степень торможения анодного процесса, в особенности для морской воды. Поскольку коррозионный процесс при периодическом смачивании морской или речной водой протекает в тонких пленках, описанные

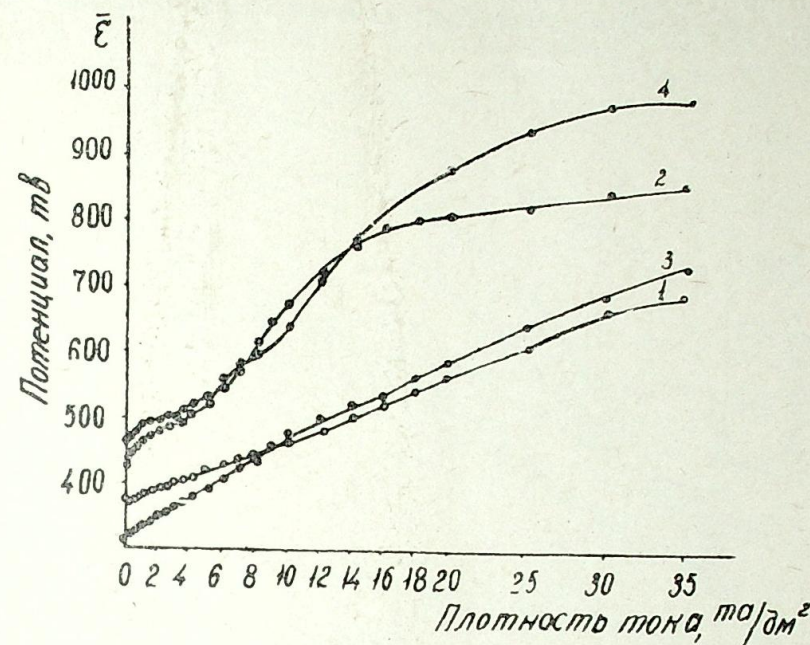


Рис. 2

Влияние толщины пленки электролита на катодную поляризацию стали в морской и пресной (шолларской) воде  
при толщине пленки морской воды: 1—100  $\mu$ , 2—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки пресной воды: 3—100  $\mu$ , 4—500  $\mu$ .

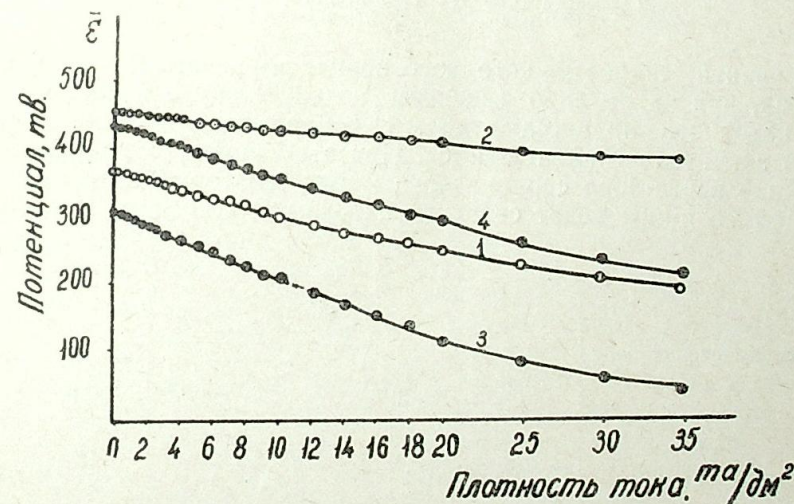


Рис. 3

Влияние толщины пленки электролита на анодную поляризацию стали в морской и пресной (шолларской) воде  
при толщине пленки морской воды: 1—100  $\mu$ , 2—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки пресной воды: 3—100  $\mu$ , 4—500  $\mu$ .



закономерности объясняют случаи усиленной коррозии стальных металлоконструкций при периодическом смачивании. Рассматривая кривые катодной поляризации стали под тонкими пленками различных солевых растворов (рис. 4), мы видим, что при малой толщине пленки электролита (100  $\mu$ ), как в присутствии ионов  $\text{SO}_4$ , так и  $\text{Cl}$ , электрод работает эффективно в качестве катода и весьма слабо поляризуется.

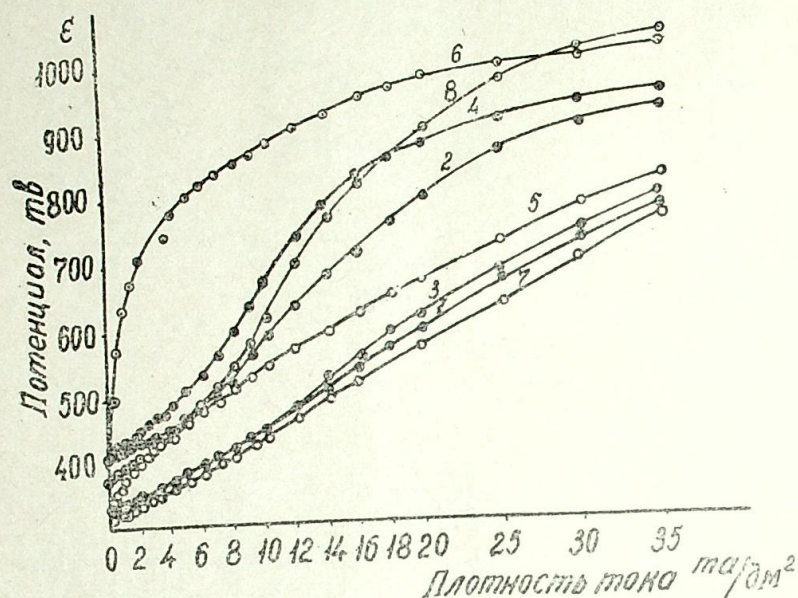


Рис. 4

Влияние толщины пленки электролита на катодную поляризацию стали в растворах солей

при толщине пленки NaCl (8,11 г/л): 1—100  $\mu$ , 2—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки MgCl<sub>2</sub> (0,556 г/л): 3—100  $\mu$ , 4—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки MgSO<sub>4</sub> (2,945 г/л): 5—100  $\mu$ , 6—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки CaSO<sub>4</sub> (0,983 г/л): 7—100  $\mu$ , 8—500  $\mu$ .

Если сравнить скорости катодного процесса на стали в некоторых растворах, при каком-либо заданном потенциале, то видно, что скорости катодного процесса (табл. 1) с переходом к более толстым пленкам значительно уменьшаются. При этом замечается определенное замедление в растворе сернокислого магния, который в пленках значительной толщины ведет себя как катодный ингибитор.

Таблица 1

| Потенциал, мВ | Плотность тока, мА/дм² |                   |                                |                                |                                |                                |
|---------------|------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|               | NaCl<br>100 $\mu$      | NaCl<br>500 $\mu$ | MgCl <sub>2</sub><br>100 $\mu$ | MgCl <sub>2</sub><br>500 $\mu$ | MgSO <sub>4</sub><br>100 $\mu$ | MgSO <sub>4</sub><br>500 $\mu$ |
| 600           | 20,0                   | 10,0              | 18                             | 8                              | 15                             | 1,0                            |
| 700           | 28,0                   | 15,0              | 26                             | 10,5                           | 23                             | 2,0                            |

Анализируя кривые анодной поляризации в пленках тех же растворов (рис. 5), мы не замечаем резко выраженной зависимости между толщиной пленки и анодным торможением. В присутствии ионов

хлора анодный процесс в пленках практически не тормозится, особенно при значительных концентрациях Cl. Это связано с подвижностью ионов хлора, легко диффундирующих через окисные пленки к поверхности металла и способных к адсорбционному вытеснению кислорода, что препятствует анодной пассивации. Кривые анодной поляризации стали под пленками растворов сульфатов магния и в особенности кальция показывают, что анодный процесс заметно тормозится и, следовательно, скорости коррозии значительно снижаются по сравнению со скоростями коррозии в присутствии ионов хлора.

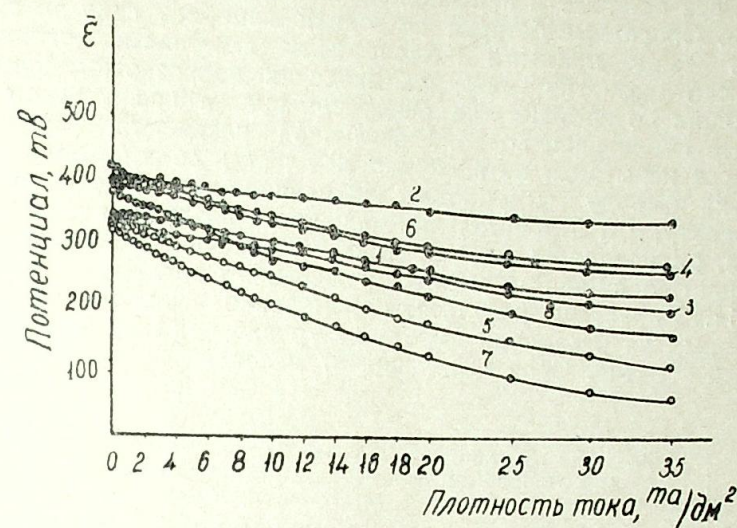


Рис. 5

Влияние толщины пленки электролита на анодную поляризацию стали в растворах солей

при толщине пленки NaCl (8,11 г/л): 1—100  $\mu$ , 2—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки MgCl<sub>2</sub> (0,556 г/л): 3—100  $\mu$ , 4—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки MgSO<sub>4</sub> (2,945 г/л): 5—100  $\mu$ , 6—500  $\mu$ ,  
при толщине пленки CaSO<sub>4</sub> (0,983 г/л): 7—100  $\mu$ , 8—500  $\mu$ .

Однако как в случае морской и пресной воды, так и в случае искусственно приготовленных растворов солей, степень облегчения катодного процесса превышает степень торможения анодного процесса. Указанное влияние сульфатов магния и кальция на развитие электродных процессов коррозии стали в водных растворах объясняет отмеченное нами в одной из статей уменьшение коррозии стали при переменном смачивании в морской воде, по сравнению с раствором хлористого натрия той же концентрации.

Наряду с лабораторными исследованиями, представляло несомненный интерес изучить коррозионный процесс непосредственно в море, в естественных условиях. Такое изучение нами выполнено при помощи медно-железных батарей, установленных на морской коррозионной станции Гипроморнефти. Этим удалось значительно приблизить условия коррозионных испытаний к естественным, имеющим место на сваях морских нефтепромысловых сооружений. Батареи были смонтированы по принципу, рекомендованному Н. Д. Томашовым [11], и подвешены на высоте 0,5, 1, 2 и 4 м над уровнем воды.

Принцип действия прибора—создание и изучение макромодели коррозионного элемента, который мог бы работать в атмосферных условиях. Каждая батарея состояла из 50 пар медно-железных плас-



тин, изолированных друг от друга папиросной бумагой, пропитанной бакелитовым лаком. Пластины (60×20 мм) вырезались из листов толщиной 0,5 мм. Толщина изоляционной прослойки равна 50–70 м, общая площадь каждой батареи составляла 0,0098 м<sup>2</sup>.

Все катодные медные пластины присоединялись параллельно к одному общему проводу, анодные железные — к другому. Измерения силы тока, возникающего в каждой батарее, проводились чувствительным микроамперметром.

Рабочей поверхностью прибора служили отшлифованные торцы пластин, все боковые и противоположные поверхности пластин изолировались. Описанные батареи позволяли измерять силу тока, протекающего между медными и железными пластинами, являющуюся показателем развития электрохимических коррозионных процессов, возникающих во времени на различной высоте над уровнем воды в результате смачивания волной, различной влажности воздуха и пр. В процессе испытания на поверхности пластин образовывались влажная пленка и продукты коррозии. Их влияние, как и действие времени, температуры и относительной влажности воздуха, а также других факторов, определялось по силе тока, возникающего между группой параллельно соединенных медных и железных пластин.

В табл. 2 показаны результаты измерения силы тока 4 батарей, подвешенных на различной высоте от уровня воды на морской коррозионной станции. Срок испытания — 7 месяцев.

Таблица 2

| Дата измерения | Сила тока на различной высоте над уровнем воды, $\mu$ а |      |     |     | Температура воздуха, °С | Примечание                                  |
|----------------|---------------------------------------------------------|------|-----|-----|-------------------------|---------------------------------------------|
|                | 0,5 м                                                   | 1 м  | 2 м | 4 м |                         |                                             |
| 20/VII 1956    | 27,5                                                    | 0    | 0   | 0   | 23                      |                                             |
| 1/VIII         | 145                                                     | 9    | 4,5 | 0   | 25                      |                                             |
| 14/VIII        | 325                                                     | 91,5 | 9,0 | 0   | 28                      |                                             |
| 29/VIII        | 255                                                     | 130  | 4,5 | 0   | 30                      |                                             |
| 10/IX          | 75                                                      | 15   | 1,5 | 0   | 24                      |                                             |
| 24/IX          | 235                                                     | 175  | 4,5 | 0   | 20                      |                                             |
| 3/X            | 25                                                      | 10   | 1,5 | 0   | 23                      | Измерение проводилось тотчас после дождя    |
| 11/X           | 15                                                      | 5    | 0   | 0   | 23                      |                                             |
| 18/X           | 7,5                                                     | 2,5  | 0   | 0   | 19                      |                                             |
| 30/X           | 7,5                                                     | 7,5  | 0   | 0   | 17                      | Измерение проводилось при шторме            |
| 9/XI           | 55                                                      | 6    | 0   | 0   | 16                      |                                             |
| 19/XI          | 45                                                      | 7,5  | 0   | 0   | 15                      |                                             |
| 26/XI          | 40                                                      | 7,5  | 0   | 0   | 13                      |                                             |
| 5/XII          | 40                                                      | 7,5  | 1,5 | 0   | 12                      |                                             |
| 14/XII         | 35                                                      | 6    | 3   | 0   | 10                      |                                             |
| 24/XII         | 27,5                                                    | 6    | 3   | 0   | 7                       |                                             |
| 7/I 1957       | 120                                                     | 32   | 3   | 1,5 | 4                       | Измерение проводилось после выпадения снега |
| 17/I           | 130                                                     | 35   | 3   | 3   | 4                       |                                             |
| 24/I           | 75                                                      | 20   | 3   | 3   | 7                       |                                             |
| 4/II           | 65                                                      | 15   | 3   | 3   | 7                       |                                             |
| 14/II          | 65                                                      | 15   | 3   | 3   | 8                       |                                             |
| 21/II          | 60                                                      | 12   | 3   | 3   | 8                       |                                             |
| 28/II          | 60                                                      | 12   | 3   | 3   | 8                       |                                             |

Анализируя полученные результаты, следует учесть, что в начальный период испытания на гладкой, отшлифованной рабочей поверхности батарей происходило накопление продуктов коррозии. В течение месяца наблюдалось нарастание силы тока как у этой батареи, так и у других, подвешенных на высоте 1 и 2 м над уровнем воды. Это

постепенное возрастание силы тока имело место одновременно с накоплением на поверхности батарей слоя продуктов коррозии и с увеличением температуры воздуха. В дальнейшем сила тока понижалась, и в период с 9/XI по 24/XII 1956 г. отмечается известная связь между понижением силы тока и температурой воздуха.

Во всех без исключения случаях наблюдается закономерное уменьшение силы тока батарей по мере удаления их от поверхности воды. Даже во время дождя, выпадения снега и шторма, когда 3 батареи (0,5, 1 и 2 м) смачивались, эта закономерность остается в силе. Отсутствия тока в течение длительного времени у батарей, подвешенной на высоте 4 м от уровня воды, следует объяснить тем, что в условиях морской атмосферы коррозия на этой высоте определяется образованием и работой не макро-, а микрокоррозионных пар, размеры которых меньше толщины изоляционной прослойки между медными и железными пластинами в батарее. То обстоятельство, что отмеченная закономерность между силой тока батарей и высотой над уровнем воды сохраняется при любой, даже тихой погоде, когда батарея не смачивается волной, указывает на наличие постоянно действующего а не периодического фактора, определяющего высокую коррозию на участках, близких к поверхности воды. Таким фактором не может быть относительная влажность воздуха, достаточно высокая и почти одинаковая на высоте 1 и 0,5 м.

Наблюдениями над состоянием прокорродированных свай отмечено, что на наиболее поражаемом коррозией участке периодического смачивания наблюдается образование слоя продуктов коррозии значительной толщины, огненно-красного цвета. Этот участок по внешнему виду отличается от вышерасположенной поверхности свай.

Для выяснения влияния этих продуктов коррозии на катодный процесс электрохимической коррозии были проведены опыты изучения катодной поляризации стали под продуктами коррозии (гидратированная окись железа) различной толщины. Результаты измерений показали значительную активацию катодного процесса (рис. 6). С увеличением толщины пленки продуктов коррозии, увлажненных морской водой, скорость катодного процесса значительно облегчается, несмотря на затруднение в притоке кислорода. Это следует объяснить тем, что деполяризация катодного процесса происходит, в основном, за счет кислорода продуктов коррозии (трехвалентных окислов железа). Образующаяся при этом закись железа окисляется кислородом воздуха, легко проникающим через пористую пленку продуктов коррозии. Активным деполяризатором катодного процесса в тонких пленках при периодическом смачивании является не только кислород воздуха, поступающий вследствие диффузии или конвекции [6, 7], но также рыхлые продукты коррозии, состоящие, в основном, из гидратов трехвалентных окислов железа. Процесс ассимиляции электронов на катодных участках происходит за счет восстановления этих окислов.

В этой связи следует отметить, что интенсивная коррозия на незащищенных сваях всегда имеет место на участке, где образуется слой огненно-красной окиси железа, резко отличающейся по цвету от более темных продуктов коррозии на вышерасположенных участках свай.

Следовательно, сущность усиления коррозии в зоне периодического смачивания заключается в постепенном образовании слоя продуктов коррозии (гидратов окислов железа) и различной структуры их на различной высоте от уровня воды. Различная структура окислов железа обусловлена разной степенью гидратации  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , определяемой частотой смачивания данной поверхности волной и высотой



волны в данном месте. Результаты определения содержания воды в продуктах коррозии (сушка при 800°C) приведены в табл. 3.

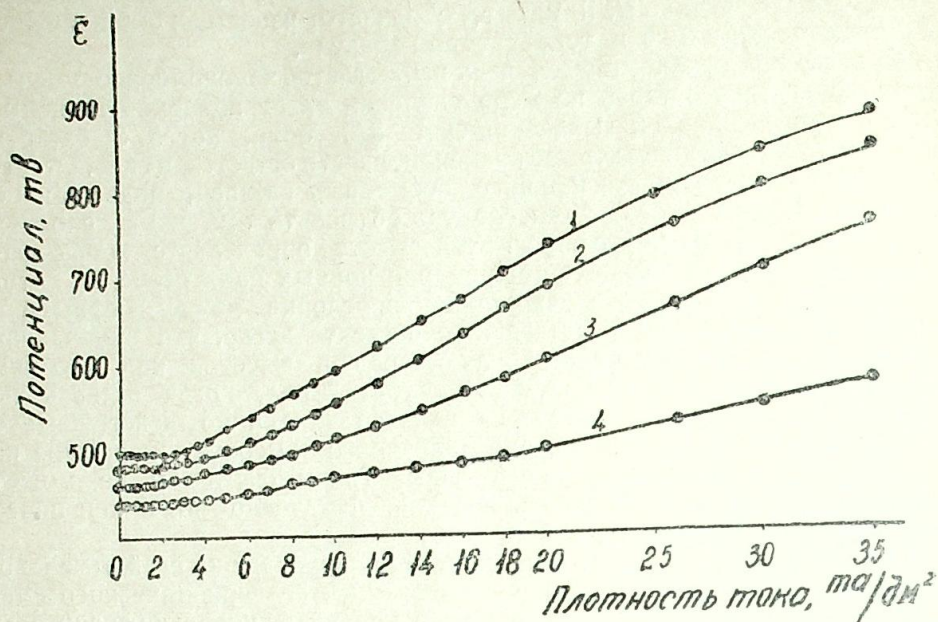


Рис. 6

Влияние продуктов коррозии, увлажненных морской, водой на катодную поляризацию стали

1—0,5 мм, 2—1 мм, 3—2 мм, 4—4 мм

Таблица 3

| Высота от уровня воды, м | Содержание H <sub>2</sub> O, % |
|--------------------------|--------------------------------|
| 0,3                      | 24,1                           |
| 0,5                      | 23,6                           |
| 0,8                      | 13,7                           |
| 1,0                      | 13,4                           |
| 2,0                      | 11,0                           |
| 3,0                      | 8,5                            |

Максимальное содержание воды наблюдается на участке максимальной коррозии. На основании проведенной работы можно заключить, что постоянно действующим фактором, обуславливающим интенсивную коррозию стальных металлоконструкций при периодическом смачивании, является наличие пористого слоя продуктов коррозии (гидратированная окись железа), являющихся активными деполяризаторами катодного процесса. Это подтверждается, например, тем, что металлы или защитные покрытия, продукты коррозии которых состоят из окислов одинаковой валентности, не отдающих кислорода и, следовательно, не участвующих в процессе кислородной деполяризации (например, Zn), в зоне периодического смачивания подвергаются меньшей коррозии, чем при полном погружении в морскую воду [1], хотя условия диффузии и конвекции на них практически одинаковы.

## Выводы

1. Коррозия стали при периодическом смачивании морской или речной водой является электрохимическим процессом, протекающим с кислородной деполяризацией под тонкими пленками электролита.

2. Изучение кривых поляризации стали под тонкими пленками каспийской морской и пресной (речной) воды искусственно приготовленных растворов солей показало, что на кинетику электродных процессов большое влияние оказывает толщина пленки электролита, состав раствора (присутствие Cl, MgSO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub>) и наличие слоя продуктов коррозии определенного состава.

3. Под тонкими пленками электролита активируется катодный процесс, который несколько замедляется присутствием сернокислого магния (при толщине пленки 500 м). В присутствии ионов хлора наблюдается активация анодного процесса. При низкой концентрации ионов хлора (речная вода) и в присутствии CaSO<sub>4</sub> и MgSO<sub>4</sub> анодный процесс заметно тормозится.

4. Изучением токов моделей макропар, подвешенных на различной высоте над уровнем моря, установлена постоянная зависимость между высотой подвески их над водой и изменением силы тока, возникающим в этих моделях. При этом всегда сила тока модели, расположенной на высоте 0,5 м над уровнем воды, значительно больше, чем у других, расположенных выше моделей. Эта закономерность сохранялась при любой погоде.

5. Важным, постоянно действующим фактором, обуславливающим интенсивную коррозию стали в зоне смачивания, является наличие пористого слоя продуктов коррозии (гидратированная окись железа), являющихся активными деполяризаторами катодного процесса. Различная структура окислов железа на разной высоте над водой обусловлена различной степенью их гидратации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Буздаков А. П. и Шанина Т. М. Термодиффузионное покрытие стали цинком как средство борьбы с морской коррозией. АНХ, № 3, 1954.
2. Веленкин С. Г. Сб. «Атмосферная коррозия металлов». Металлургиздат, 1951.
3. Негреев В. Ф., Знайченко С. Г. Борьба с коррозией оснований скважин морских промыслов. АНХ, № 11, 1948.
4. Негреев В. Ф. Коррозия оборудования нефтяных промыслов. Азнефтеиздат, 1951.
5. Негреев В. Ф. Коррозия металлоконструкций в море. Труды научной конференции АГУ, МНП Азерб. ССР и Бакинской секции Арало-Каспийской комиссии АН СССР. Изд. АГУ, 1956.
6. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. О скорости кислородной деполяризации при атмосферной коррозии металлов. «ДАН СССР», т. ХСІХ, № 1, 1954.
7. Розенфельд И. Л. и Жигалова К. А. О механизме переноса кислорода через тонкие слои электролитов. «ДАН СССР», т. 104 V, № 6, 1955.
8. Розенфельд И. Л. и Павлуцкая Т. И. Методика электрохимического исследования атмосферной коррозии металлов. «Заводская лаборатория», т. 21, № 4, 1955.
9. Розенфельд И. Л. и Павлуцкая Т. И. Электрохимические методы исследования атмосферной коррозии металлов. Труды Ин-та физической химии, в 5. Исследования по коррозии металлов, № 4, 1955.
10. Скорчеллетти В. В. и Тукачинский С. Е. ЖПХ, т. 26, 1953.
11. Томашов Н. Д., Берушкис Г. К. и Локотилев А. А. Прибор для определения коррозионной агрессивности атмосферы. «Заводская лаборатория», т. 22, № 3, 1956.



12. Фархадов А. А. Коррозия морских нефтепромысловых сооружений и катодная защита. Азнефтеиздат, 1955.  
 13. Vernon W. H. I. Trans. Faraday Soc., vol. 19, 1924; vol. 23, 1927; vol. 27, 1931; vol. 31, 1935.  
 14. Whitton W. I. Trans. Faraday Soc., vol. 11, 1950.

В. Ф. Негреев, Д. М. Абрамов

## Дөври исланма зонасында электрод просесләринин механизми ХУЛАСӘ

Полад дәннз сую илә дөври исландыгда онун коррозиясы өз өлчү-сүнә вә мұһафизәсинин чәтинлийинә көрә чох тәһлүкәлидир [4,5, 12].

Сон заманлара гәдәр [8, 9] дөври исланма зонасында мұхтәлиф электрокимйәви тә'сир амилләринин өйрәнилмәси үсулу олмадығында, һәм ин амилләрин поладың коррозиясына тә'сири мәсәләси тәдгиг әдилмәмишдир.

Назик электролит тәбәгәсиндә кедән просесләрин өйрәнилмәсинин чәтинлийи ондан ибарәтдир ки, метал сәтһи үзәриндә вахтдан асылы олараг дәйишмәйән электродун бәрәбәр поляризасиясыны тә'мин әдән электролит тәбәгәсинин ярадылмасы чох чәтиндир. Тәгдим әдилән ишдә тәрәфимиздән поладың мұхтәлиф электролитләрлә кедән электрод просесләринин кинетикасы өйрәнилмишдир. Назик электрод тәбәгәсиндә кедән просесләр 1-чи шәкилдә көстәрилән чиһазла (100  $\mu$ , 500  $\mu$ ) галынлығы электролит тәбәгәси алтында поладың поляризасия әйриләри чыхарылмышдыр.

Бу заман ашағыдакы электролитләрдән: Хәзәр дәннзи сую, шоллар сую вә һәмчинин Хәзәр дәннзи суюнун тәркибиндә олан дузларын сүн'и һазырланмыш мәһлулларыннан истифадә әдилмишдир.

Һәмчинин коррозия мәһсулундан әмәлә кәтирилмиш назик пәрдә алтында поладың поляризасия әйриси өйрәнилмишдир.

Лабораторияда апарылан тәдгигатла янашы олараг, коррозия просесләри билаваситә тәбии шәраитдә, йә'ни дәннздә мис-дәмир батареялары васитәсилә апарылмышдыр. Батареялар дәннз сәтһиндән 0,5, 1,2 вә 3 м йүксәкликләрдә ерләшдирилмишдир.

Бүтүн һалларда белә ганунауйғунлуг мұшаһидә әдилмишдир ки, батареялар дәннз сәтһиндән узаглашдыгча чәрәян шиддәти азалыр. Дәннз сәтһиндән мұхтәлиф һүндүрлүкләрдә әмәлә кәлән коррозия мәһсулларынын тәркиби өйрәнилмишдир.

Апарылмыш тәдгигатлара әсасән ашағыдакы нәтичәләрә кәлмәк олар:

1. Поладың дәннз вә чай сую илә дөври исланмасы просеси оксикен депольризасиясы илә кедән электрокимйәви просесдир.

2. Электрод просесләринин кинетикасына метал үзәриндә алынған электролит тәбәгәси галынлығынын, мәһлулун тәркибинин вә мүййән тәркибли коррозия мәһсулларынын бөйүк тә'сири вардыр.

3. Электролит тәбәгәси галынлығынын азалмасы илә катод просесләри сүр'әтләнир. Хлор ионунун аз миглары илә  $\text{CaSO}_4$  вә  $\text{MgSO}_4$ -ын иштираки илә анод просесләри әһәмийәтли дәрәчәдә явашыйыр.

4. Дәннз сәтһиндән мұхтәлиф һүндүрлүкләрдә ерләшдирилмиш батареяларда яранан чәрәянын өлчүлмәси нәтичәсиндә мүййән әдилмишдир ки, максимум чәрәян шиддәти дәннз сәтһиндән 0,5 м йүксәкликдә алыныр.

5. Поладың дөври исланма зонасындакы, коррозиясынын сүр'әтләнмәсинә тә'сир әдән даими сәбәбләрдән метал сәтһиндә мәсамәли коррозия мәһсулунун (гидратлашмыш дәмир оксиди) олмасыдыр. Бу катод просеси үчүн актив депольризатордур.

А. К. МИСКАРЛИ, Т. А. ДЖАЛИЛЗАДЕ

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УТЯЖЕЛЕННЫХ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ И ЗАВИСИМОСТЬ ИХ ОТ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ УТЯЖЕЛИТЕЛЕЙ И ДОБАВКИ РЕАГЕНТОВ

Успешная проводка скважин в нефтяных месторождениях Азербайджана, где геолого-литологическое строение характеризуется многочисленными нарушениями, связанными с неустойчивостью проходимых пород и особенно с высокими пластовыми давлениями, в значительной степени зависит от приготовления и применения высококачественных химически обработанных и утяжеленных глинистых растворов.

Утяжеленные глинистые растворы должны обладать надлежащими тиксотропными и структурно-механическими свойствами, которые обеспечивают своевременную очистку промывочных растворов от выбуренных пород и повышение эффективности работы турбобуров при бурении в малоустойчивых и мягких породах.

В. С. Баранов, З. П. Букс [1], К. Ф. Жигач, И. Б. Адель и О. С. Загармистр [3], Н. А. Луценко и Е. А. Яишикова [4], И. Д. Фридман [12], А. К. Мискарли [6, 7], М. М. Гурвич [2] и другие исследовали влияние химических реагентов и утяжелителей на водоотдачу и структурно-механические свойства утяжеленных глинистых растворов.

Однако до последнего времени недостаточно исследованы процессы старения и тиксотропного структурообразования в утяжеленных растворах.

Как показывают результаты нашей работы [9], а также некоторые литературные данные [13], утяжелительная способность дисперсных материалов в значительной степени связана с их влиянием на прочность структуры и реологические свойства глинистых растворов.

В этой связи дополнительные новые экспериментальные данные, характеризующие влияние дисперсных утяжелителей и добавок химических реагентов на форму структурообразования и прочности возникающей структуры в утяжеленных глинистых растворах должны иметь большое научное и практическое значение для выяснения механизма утяжеления глинистых растворов, а также для уточнения причин осложнения при применении некоторых утяжелителей.

Целью данной работы является исследование зависимости формы структурообразования и прочности структуры в утяжеленных глинистых растворах от природы, концентрации и фракционного состава дисперсных утяжелителей, а также уточнение роли и значения добавки реагентов в улучшении тиксотропии регулирования структурно-механических свойств утяжеленных глинистых растворов.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Объекты исследования и их характеристика

Для целей нашего исследования мы выбрали следующие характерные типы утяжелителей: криворожский гематит, пиритные огарки бакинского сернокислотного завода и известняк алатавинского месторождения (Баку).

Образцы исходных дисперсных утяжелителей подвергались нами некоторым предварительным анализам, имевшим значение для решения поставленных задач.

В табл. 1 приведены некоторые данные, характеризующие образцы исследуемых дисперсных утяжелителей.

Таблица 1

| Утяжелитель     | Влажность,<br>% | Уд. вес,<br>г/см <sup>3</sup> | Раствори-<br>мые соли, % | Максимальная<br>гигроскопичность,<br>% воды к сухой<br>навеске |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Гематит         | 4,80            | 4,0                           | 0,4                      | 1,75                                                           |
| Пиритные огарки | 0,25            | 3,6                           | 1,25                     | 2,36                                                           |
| Известняк       | 0,15            | 2,7                           | 0,10                     | 0,63                                                           |

Данные табл. 1 показывают, что исследуемые нами утяжелители различаются как по удельному весу, так и по содержанию растворимых солей. Известняк содержит растворимых солей в 4—12 раз меньше, чем гематит и пиритные огарки, вследствие чего следовало ожидать, что растворимые примеси будут незначительно влиять на качество глинистых растворов, особенно на вязкость и структуру. Как показывают результаты наших анализов [5], в пробах пиритных огарков растворимые соли, в основном, состоят из сульфатов поливалентных катионов, где преобладает сульфат кальция (60—70%), являющийся сильным коагулятором глинистых растворов.

Из данных табл. 1 также видно, что величина максимальной гигроскопичности, определяемая нами весовым методом по адсорбции водяных паров, до некоторой степени характеризует сродства к воде исследованных дисперсных утяжелителей. Максимальная гигроскопичность последних весьма незначительна и находится в пределах 0,63—2,36%. Наибольшая гигроскопичность наблюдается у пиритных огарков, наименьшая—у известняка. Отсюда ясно, что исходные утяжелители обладают различной степенью сродства к воде и в этой связи можно предполагать, что они должны оказывать неодинаковое действие на структурно-механические свойства исследуемых глинистых растворов.

Кроме того, образцы утяжелителей подвергались нами химическому анализу, результаты которых приведены в табл. 2.

Результаты химических анализов показывают, что пиритные огарки содержат больше пустой породы и меньше окиси железа, чем криворожский гематит. Этим, по-видимому, объясняется низкий удельный вес пиритных огарков. Образцы исследуемого известняка можно отнести к относительно чистым его сортам, так как его образцы содержат 50,95% окиси кальция против 56% теоретических.

Таблица 2

| Утяжелитель                             | Химический состав, %           |                                |       |      |                 |                  |          |
|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|----------|
|                                         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | П. П. П. |
| Гематит                                 | 76,05                          | —                              | 2,29  | 1,08 | 1,64            | 18,27            | 16,06    |
| Пиритные огарки                         | 71,03                          | 2,65                           | 2,05  | 1,10 | 1,85            | 2,05             | —        |
| Известняк (нерастворимый остаток—4,55%) | 1,28                           | 0,35                           | 50,95 | 1,19 | 0,74            | —                | 40,45    |

## Исследование процессов старения и тиксотропного структурообразования в утяжеленных глинистых растворах

Для количественной характеристики прочности структуры и формы структурообразования в концентрированных утяжеленных глинистых растворах применялся несколько видоизмененный и облегченный нами конический пластометр П. А. Ребиндера [11]. Во всех сериях опытов исходные утяжеленные растворы приготавливались методом разминания.

Как показали результаты предварительных анализов, исследуемые нами пробы дисперсных утяжелителей имели весьма различный фракционный состав. В связи с этим в первую очередь необходимо было выяснить влияние помола (размера зерен) утяжелителя на прочность структуры и кинетику структурообразования в глинистых растворах.

Для этой цели путем просева образцов утяжелителей через стационарный прибор для механического просеивания типа ФР, который состоит из набора сит с механизмом для автоматического просеивания, были приготовлены из каждого утяжелителя по три фракции с зернами размером: 0,102—0,074 мм (грубая фракция); 0,074—0,053 мм (средняя фракция) и <0,053 мм (тонкая фракция).

Каждый из этих трех фракций утяжелителей по одинаковым рецептуре и методу химической обработки утяжелялись глинистые растворы, содержащие добавки КМЦ, после чего измерялась кинетика структурообразования в указанных глинистых растворах.

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие кинетику структурообразования глинистых растворов удельного веса 1,7 г/см<sup>3</sup>, утяжеленных тремя различными фракциями пиритных огарков и известняка. Из этих кривых следует, что глинистые суспензии, утяжеленные при помощи тонкой фракции исследуемых утяжелителей (кривая 1), имеют высокое значение предельного напряжения сдвига ( $P_m$ ), которое по мере увеличения размера зерен утяжелителей закономерно уменьшается (кривые 2 и 3). Это явление наиболее ярко проявляется у глинистых растворов, утяжеленных пиритными огарками.

Из кривых рис. 1 также видно, что у глинистых растворов, утяжеленных различными фракциями известняка, весьма слабая структура и они мало различаются по значению  $P_m$ ; последнее нарастает лишь в течение первых двух часов, а в дальнейшем существенно не изменяется. Результаты этих опытов наглядно показывают, что прочность структуры в глинистых растворах в значительной степени зависит от природы утяжелителей и их фракционного состава.

Было исследовано нами влияние добавки химических реагентов на прочность и форму структурообразования в утяжеленных глинистых растворах путем определения их кинетики структурообразования.



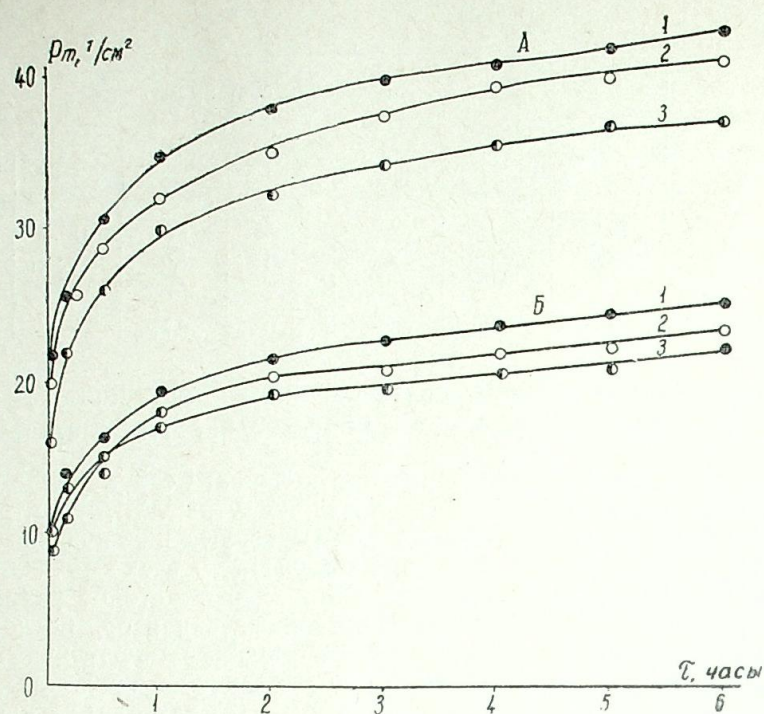


Рис. 1

Кинетика структурообразования в глинистых растворах, утяжеленных пиритными огарками (А) и известняком (Б) с размерами зерен: 1—0,0537 мм, 2—0,074—0,053 мм, 3—0,104—0,074 мм

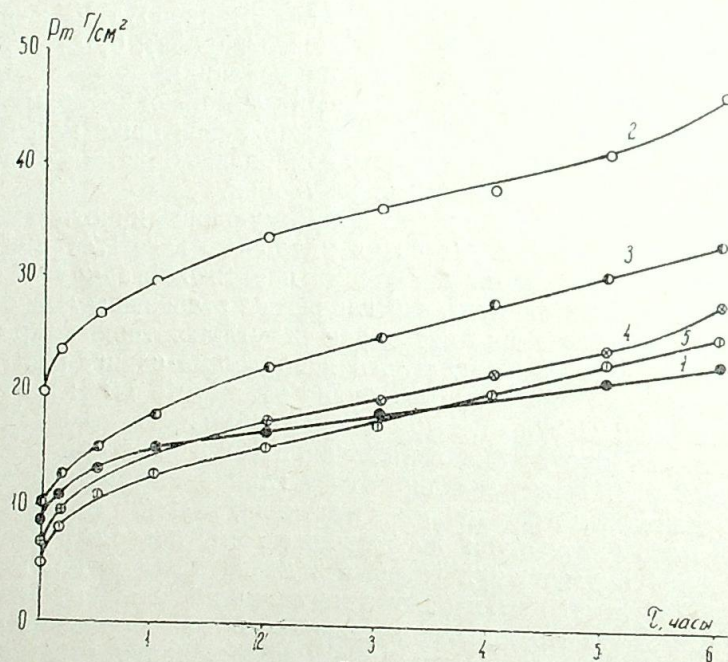


Рис. 2

Кинетика структурообразования утяжеленных глинистых растворов с добавкой УЩР  
1—0%, 2—0,5%, 3—1,0%, 4—1,5%, 5—2,0%

На рис. 2 и 3 приведены кривые, характеризующие кинетику структурообразования в утяжеленных глинистых растворах, содержащих добавки гумата натрия (УЩР) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Из кривых видно, что максимальная величина  $P_m$  и высокое тиксотропное структурообразование наблюдается в глинистых суспензиях, содержащих оптимальное количество УЩР и КМЦ, что связано с наиболее интенсивным гидратирующим действием указанных реагентов.

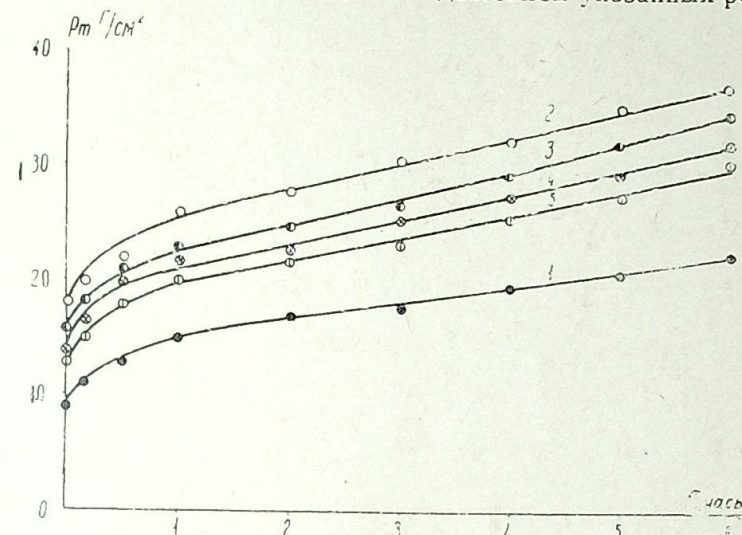


Рис. 3

Кинетика структурообразования утяжеленных глинистых растворов с добавкой КМЦ  
1—0%, 2—0,5%, 3—1,0%, 4—1,5%, 5—2,0%

Однако по мере увеличения концентрации УЩР и КМЦ обнаруживается закономерное понижение прочности структуры в утяжеленных растворах, что объясняется блокировкой активных центров спеления глинистых частиц за счет утолщения сольватных оболочек и их стабилизации.

На рис. 4, 5 и 6 приводятся кривые, которые показывают кинетику структурообразования и прочность структуры в утяжеленных глинистых растворах при добавке сульфитно-спиртовой барды (ССБ) и

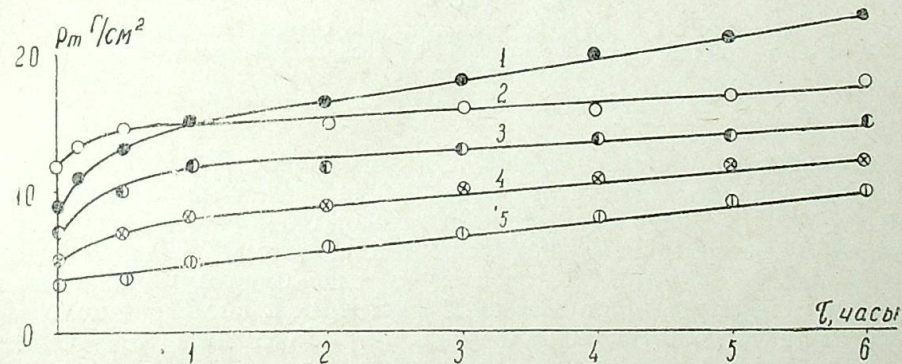


Рис. 4

Кинетика структурообразования утяжеленных растворов с добавкой ССБ  
1—0%, 2—0,5%, 3—1,0%, 4—1,5%, 5—2,0%



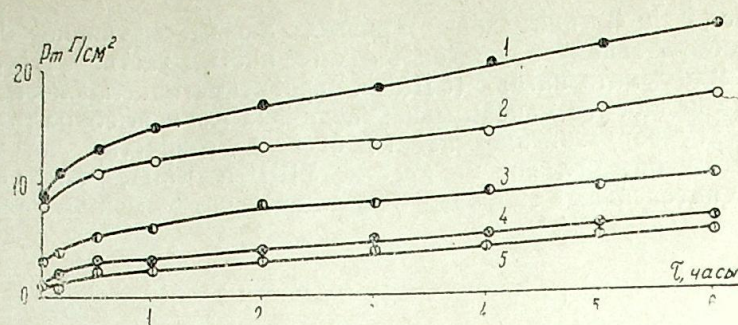


Рис. 5

Кинетика структурообразования утяжеленных глинистых растворов с добавкой ГМФН

1—0%, 2—0,5%, 3—1,0%, 4—1,5%, 5—2,0%

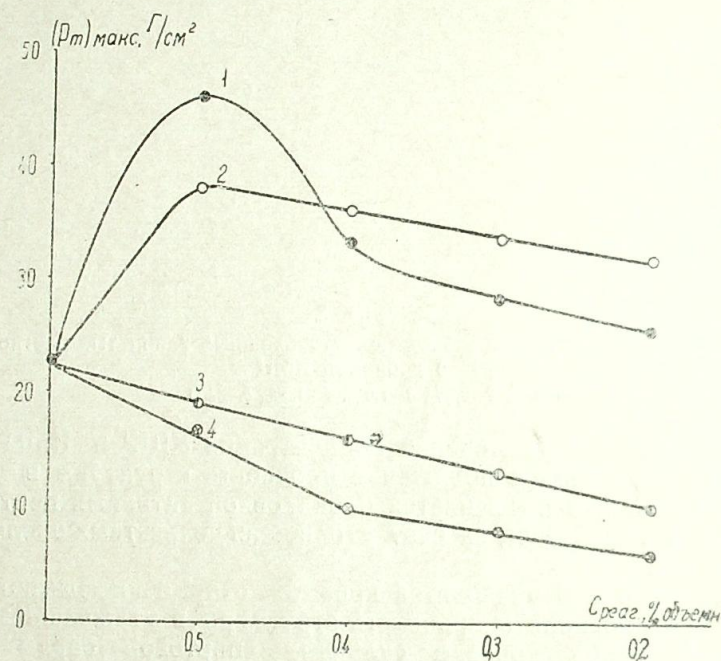


Рис. 6

Зависимость предельного напряжения сдвига утяжеленных глинистых растворов от вида химического реагента и его концентрации:

1—КМЦ, 2—УЩР, 3—ССБ, 4—ГМФН

гексаметафосфата натрия (ГМФН). Из этих кривых следует, что утяжеленные глинистые растворы, содержащие различные концентрации ССБ и ГМФН, во всех случаях имеют значительно меньшую прочность, чем растворы, не содержащие этих реагентов. Увеличение концентрации ССБ и ГМФН способствует закономерному понижению прочности структуры в утяжеленных растворах и последние почти не обладают тиксотропными свойствами, что объясняется отсутствием лептизирующего действия указанных реагентов.

На рис. 7 приведены экспериментальные данные, характеризующие изменение прочности структуры (по величине  $P_{t \text{ макс.}}$ ) в зависимости от объемных концентраций исследуемых утяжелителей.

Характер кривых на рис. 7 указывает, что прочность структуры глинистых растворов в значительной степени зависит от вида дисперсных утяжелителей и их объемно-концентрационной способности.

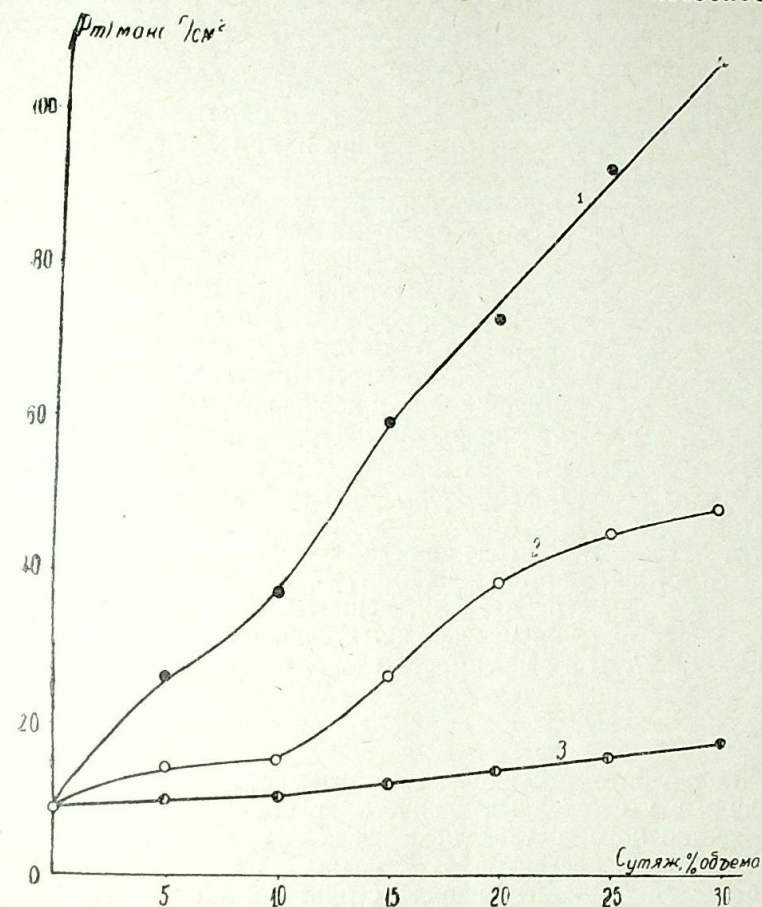


Рис. 7

Зависимость предельного напряжения сдвига утяжеленных глинистых растворов от вида утяжелителя и его концентрации:  
1—пиритные огарки, 2—гематит, 3—известняк

Весьма слабое структурообразование обнаруживается у известняка. Глинистые растворы, содержащие различные концентрации известняка, отличаются низким предельным напряжением сдвига, которое очень мало изменяется с течением времени. Добавка к исходному глинистому раствору 5—10% гематита существенно не влияет на  $P_t$ . Интенсивное структурообразование в глинистых растворах происходит при дальнейшем увеличении концентрации криворожского гематита. Как видно из данных рис. 7, пиритные огарки, начиная с весьма малых концентраций (5%), оказывают сильное структурообразующее действие на исходные глинистые растворы, и с увеличением концентрации этого утяжелителя резко повышается прочность структуры глинистых растворов.

Величина предельного напряжения сдвига глинистых растворов, утяжеленных пиритными огарками, в 2—6 раз больше, чем у глинистых растворов, утяжеленных гематитом и известняком, что отчасти



связано с высоким содержанием в огарках водорастворимых солей в виде сульфатов поливалентных катионов, которые обладают высокими коагулирующими действиями на глинистые растворы.

Таким образом, прочность утяжеленных глинистых растворов в значительной степени зависит от вида, концентрации и фракционного состава дисперсных утяжелителей.

Как наглядно видно из приведенных выше данных, в отличие от высокой структурообразующей способности пиритных огарков, естественные карбонатные породы (известняки и др.) дают весьма слабую прочность структуры.

Вместе с тем это позволяет повысить концентрацию твердой фазы и соответственно повысить удельный вес и получить утяжеленные глинистые растворы с невысокими величинами вязкости и предельного напряжения сдвига, что не допускают пиритные огарки ввиду их чрезвычайно высокой структурообразующей способности.

Отсюда ясно, что дисперсные материалы, которые могут применяться в качестве утяжелителей глинистых растворов, должны обладать достаточно малым сродством к воде и небольшой структурообразующей способностью в силу их анизодиаметричной формы частиц. К таким дисперсным материалам, как показывают результаты нашей работы [9], кроме обычных утяжелителей, можно отнести и естественные карбонатные породы.

Учитывая указанные выше преимущества, естественные карбонатные породы (известняк, мергель, доломит, сферосидерит и др.) рекомендованы нами в качестве местных, дешевых и малоабразивных материалов для приготовления утяжеленных глинистых растворов удельным весом 1,6—1,8 г/см<sup>3</sup> в зависимости от рода карбоната [7, 8, 10].

### Выводы

В данной работе исследована зависимость процесса структурообразования в утяжеленных глинистых растворах от вида, концентрации и фракционного состава дисперсных утяжелителей, а также добавки химических реагентов.

1. Установлено, что прочность структуры в глинистых растворах в значительной степени зависит от фракционного состава дисперсных утяжелителей. Более тонкие фракции утяжелителей в силу значительного роста удельной поверхности и смачиваемости сильнее повышают предельное напряжение сдвига. По мере увеличения размера зерен дисперсных утяжелителей уменьшается предельное напряжение сдвига утяжеленных ими глинистых растворов.

2. Показано, что добавки УЩР и КМЦ в оптимальных концентрациях способствуют сильному повышению прочности структуры, что вызвано интенсивным пептизирующим действием этих реагентов и увеличением числа структурообразующих частиц в единице объема в глинистых суспензиях. В этой связи последние обладают наиболее высокими тиксотропными свойствами. Утяжеленные же глинистые растворы, содержащие различные концентрации ССБ и ГМФН, имеют весьма слабое структурообразование и у них отсутствуют тиксотропные свойства.

3. Установлено, что глинистые растворы, содержащие различные концентрации естественных карбонатных пород (известняк и др.), обладают слабой прочностью структуры, которая мало изменяется в процессе старения, что дает возможность на базе легковесных пород получить утяжеленные глинистые растворы с удельным весом 1,6—

1,8 г/см<sup>3</sup>. Частицы пиритных огарков оказывают высокое структурообразующее действие, что связано с высоким коагулирующим влиянием водорастворимых солей пиритных огарков на глинистые растворы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Варанов В. С. и Букс З. П. Химическая обработка глинистых растворов при бурении нефтяных скважин. Гостоптехиздат, 1945.
2. Гурвич М. М. АНХ, № 8, 1954.
3. Жигач К. Ф., Адель И. Б. и Загармистр О. С. НХ, № 3, 1956.
4. Луценко Н. А. и Яишникова Е. А. Сб. „Труды АЗНИИ НД по вопросам тампонажа и глинистых растворов“, Азгостехиздат, 1941.
5. Мискарли А. К. Труды Ин-та химии АН Азерб. ССР, т. IX, 1952.
6. Мискарли А. К. АНХ, № 3, 1953.
7. Мискарли А. К. АНХ № 6, 1953.
8. Мискарли А. К. и Гурвич М. М. Авт. свид. № 13085 от 8 июня 1950.
9. Мискарли А. К. и Гурвич М. М. Научный отчет за 1953 г. Ин-та химии АН Азерб. ССР.
10. Мискарли А. К., Эфендиев Г. Х., Гурвич М. М. и Денисов П. И. Авт. свид. № 932 от 30 января 1951 г.
11. Ребиндер П. А. и Семенов Н. А. „ДАН СССР“, т. 64, 1946.
12. Фридман И. Д. „Новости нефтяной техники“, № 4, 1954.
13. Яишникова Е. А. АНХ, № 10, 1938.

А. Г. Мискарли, Г. А. Чалилзаде

Ағырлашдырылмыш килли мәһлулларын структур механики хассәләринин реакент вә ағырлашдырычыларын нөвүндән асылылығы һаггында

### ХҮЛАСӘ

Республикамызын четин кеоложи шәраитиндә нефть вә газ гуяларынын газылмасы ишинин мұвәффәгийәти хусусән ағырлашдырылмыш килли мәһлулларын структур механики хассәләриндән асылы олдуғуна кәрә, бу хассәләри яхшылашдыран вә низама салан әсас амилләрин өйрәнилмәси бөйүк әлми әһәмийәтә маликдир.

Бу мәғаләдә ағырлашдырылмыш килли мәһлуллардан структур әмәләкәтирмә просесинин ағырлашдырычыларын вә кимйәви реакентләрин тәркибиндән вә консентрасиясындан асылылығы тәдгиг әдилмишдир.

Тәдгигат нәтижәсиндә айдынлашдырылмышдыр ки, кичик фраксиялы ағырлашдырычылар килли мәһлулларын структурасынын мөһкәмлийини чох артырырса, ири фраксиялы ағырлашдырычылар структуранын эәифләшмәсинә сәбәб олур.

Бундан башга, килли мәһлулларын структур-механики хассәләри ағырлашдырычыларын нөвүндән асылдыр. Мүәййән әдилмишдыр ки, тәби карбонат сүхурлары (әһәнкашылары, доломит вә с.) ағырлашдырылмыш килли мәһлулларда чох эәиф структура әмәләкәтирмә габилийәтинә малик олдуғу һалда, Бақы күкүрд туршусу заводунун туллантысы олан пирит яныглары һәмин мәһлулларда чох мөһкәм структура әмәлә кәлмәсинә сәбәб олур. Бу да пирит яныгларынын тәркибиндә килли мәһлулларын коагулясиясына сәбәб олан чохлу мигдар суда һәлл олан поливалентли катионларын сульфат дузларынын олмасы илә изаһ әдилир. Пирит яныглары илә ағырлашдырылмыш килли мәһлулларын чох бөйүк өзлүлүйә вә мөһкәм структураә малик олмасы онларын нефть гуяларынын газымасында ишләдилмәсини чәтинләшдирир. Бундан башга, мәғаләдә мұхтәлиф типли кимйәви реакентләрин структур әмәләкәтирмә просесиндәки ойнадыглары рол айдынлашдырылмышдыр.



Ч. М. ДЖУВАРЛЫ, М. А. БАГИРОВ

## К ВОПРОСУ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕФТЕНОСНЫЙ ПЛАСТ

При рассмотрении различных способов термического воздействия на нефтеносный пласт с целью увеличения нефтеотдачи его в последнее время привлекает внимание метод, основанный на создании внутри пласта движущегося очага горения [1]. При этом термическое воздействие на пласт осуществляется за счет частичного сжигания нефти, находящейся в пласте.

Трудностями, связанными с таким методом, являются возбуждение очага горения у забоя скважин и поддержание устойчивого его перемещения в нужном направлении.

Настоящая работа посвящена выявлению возможности использования электрического тока высокого напряжения для создания в нефтеносной породе направленного скоксованного высокотемпературного канала между электродами (скважинами).

Предполагается в дальнейшем полученный скоксованный высокотемпературный канал использовать для создания устойчивого очага горения с помощью подачи воздушного дутья при термическом воздействии на истощенный нефтеносный пласт или пласты с очень вязкой нефтью.

Ниже описываются результаты первого этапа экспериментальных исследований, заключающихся в определении электрических параметров, при которых возможно образование скоксованного высокотемпературного канала в нефтеносной породе.

Опыты проводились в лабораторных условиях над образцами нефтеносной породы, взятыми в районе Кирмаку (НПУ „Лениннефть“).

Среднее нефтесодержание природных кирмакинских пород составляет 7—12% по весу, а водонасыщенность колеблется в пределах 2—11%.

### 1. Создание скоксованного высокотемпературного канала на нефтеносной породе

Получение скоксованного канала в нефтеносной породе сводится к процессу пробоя нефтеносной породы электрическим током высокого напряжения.

Процесс пробоя в нефтеносной породе носит, в основном, тепловой характер и сопровождается изменением химической структуры органического вещества породы, в результате чего происходит



Ч. М. ДЖУВАРЛЫ, М. А. БАГИРОВ

## К ВОПРОСУ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕФТЕНОСНЫЙ ПЛАСТ

При рассмотрении различных способов термического воздействия на нефтеносный пласт с целью увеличения нефтеотдачи его в последнее время привлекает внимание метод, основанный на создании внутри пласта движущегося очага горения [1]. При этом термическое воздействие на пласт осуществляется за счет частичного сжигания нефти, находящейся в пласте.

Трудностями, связанными с таким методом, являются возбуждение очага горения у забоя скважин и поддержание устойчивого его перемещения в нужном направлении.

Настоящая работа посвящена выявлению возможности использования электрического тока высокого напряжения для создания в нефтеносной породе направленного скоксованного высокотемпературного канала между электродами (скважинами).

Предполагается в дальнейшем полученный скоксованный высокотемпературный канал использовать для создания устойчивого очага горения с помощью подачи воздушного дутья при термическом воздействии на истощенный нефтеносный пласт или пласты с очень вязкой нефтью.

Ниже описываются результаты первого этапа экспериментальных исследований, заключающихся в определении электрических параметров, при которых возможно образование скоксованного высокотемпературного канала в нефтеносной породе.

Опыты проводились в лабораторных условиях над образцами нефтеносной породы, взятыми в районе Кирмаку (НПУ „Лениннефть“).

Среднее нефтесодержание природных кирмакинских пород составляет 7—12% по весу, а водонасыщенность колеблется в пределах 2—11%.

### 1. Создание скоксованного высокотемпературного канала на нефтеносной породе

Получение скоксованного канала в нефтеносной породе сводится к процессу пробоя нефтеносной породы электрическим током высокого напряжения.

Процесс пробоя в нефтеносной породе носит, в основном, тепловой характер и сопровождается изменением химической структуры органического вещества породы, в результате чего происходит



непрывное выделение летучих продуктов перегонки нефти, постепенное разложение сложных углеводородов с образованием в конечном итоге коксопесчаной массы по пути развития пробы.

Коксопесчаная высокотемпературная масса, образовавшаяся в толще нефтеносной породы между электродами, первоначально имеет форму узкого канала. Канал обладает незначительным электрическим сопротивлением и является основным токопроводящим участком в породе.

В проведенных исследованиях пробой подвергались как целые куски нефтеносной породы с максимальной длиной до 60 см, так и порода дробленая в виде песка. В последнем случае испытуемые образцы помещались в ящик размером 150 × 50 × 40 см.

В породу опускались вертикально металлические электроды диаметром 0,6 и 0,3 см, к которым подводился переменный ток промышленной частоты от трансформатора 6000/220 в 50 кВА. Регулирование напряжения трансформатора производилось с низкой стороны автотрансформатором 110-260 в 13,5 кВА.

Для создания большой плотности тока контакт электродов с породой осуществлялся на небольшой длине 1—2 см, а оставшаяся длина электродов изолировалась от породы фарфоровыми трубками. Воздушный зазор между электродами и внутренней стенкой фарфоровых трубок использовался для отвода газа в процессе образования канала.

## 2. Основные параметры для образования канала в нефтеносной породе

Пробой нефтеносной породы происходит в зависимости от величины электросопротивления породы при различных значениях приложенного к электродам напряжения.

Для пробы требуется также определенное время, в течение которого развивающийся скоксованный токопроводящий канал в породе полностью перекрывает разрядное расстояние между электродами.

В табл. 1 приведены величины напряжения  $U$  и время  $t$ , в течение которого образуется в нефтеносной породе скоксованный токопроводящий канал. Данные эти получены для целых и дробленых пород с различным содержанием нефти и воды и при разных междуэлектродных расстояниях  $S_0$ . Как видно из таблицы, для образцов с различным содержанием нефти и воды и междуэлектродных расстояниях до 120 см в подавляющем большинстве случаев удается получить в нефтеносной породе канал при напряжениях 4—6 кВ.

Время образования канала при этом находится в пределах 10—154 минут.

Заметное влияние на пробой нефтеносной породы оказывает степень водонасыщенности породы. С уменьшением водонасыщенности требуемое напряжение для образования канала возрастает.

Образцы с малым содержанием влаги (ниже 1,9%) или образцы, предварительно высушенные, вовсе не удавалось пробить при напряжениях до 6200 в.

Какой-либо определенной зависимости пробивных напряжений породы от ее нефтенасыщенности в наших опытах не удалось установить.

Влияние изменения расстояния между электродами на величину напряжения для образования канала незначительно. Это вызвано тем,

Таблица 1

| Содержание, вес. % |      | $S_0$ , см | $U$ , в | $t$ , мин. | Примечание         |
|--------------------|------|------------|---------|------------|--------------------|
| нефть              | вода |            |         |            |                    |
| 9,1                | 3    | 9          | 4700    | 12         | Целый кусок породы |
| 9,8                | 2,6  | 10         | 4500    | 21         |                    |
| 12,0               | 2,8  | 10         | 4340    | 10         |                    |
| 14,9               | 4,3  | 11,5       | 3800    | 28         |                    |
| 13,3               | 3,8  | 12         | 4200    | 12         |                    |
| 10,9               | 3,2  | 14         | 4680    | 29         | Дробленая порода   |
| 10,4               | 3,1  | 15         | 4500    | 26         |                    |
| 9,8                | 9,2  | 13         | 5530    | 10         |                    |
| 7,2                | 3,6  | 19,5       | 4800    | 18         |                    |
| 8,2                | 5,8  | 25         | 5250    | 44         |                    |
| 11,4               | 6,1  | 25         | 4620    | 24         |                    |
| 9,2                | 6,4  | 40         | 4980    | 33         |                    |
| 16,4               | 3,2  | 50         | 6360    | 41         |                    |
| 12,9               | 6,1  | 95         | 5200    | 154        |                    |
| 15,4               | 5,7  | 120        | 5760    | 151        |                    |
| —                  | 1,9  | 13         | 6180    | 30         | Нет канала         |
| 7,6                | 1,5  | 15         | 4200    | 35         |                    |

что с изменением длины междуэлектродного расстояния электросопротивление породы изменяется мало. Поскольку, как было отмечено выше, напряжение для образования канала в основном зависит от сопротивления породы между электродами, не следует ожидать заметного увеличения напряжения для образования канала при переходе на большие междуэлектродные расстояния.

Процесс образования скоксованного канала в породе сопровождается непрерывным возрастанием тока  $I$ , протекающего через породу, снижением ее сопротивления  $R$ , и увеличением мощности  $P$ , выделяемой на ней.

В табл. 2 показаны для конкретно взятого образца основные параметры  $U$ ,  $I$ ,  $R$ ,  $P$ , характеризующие процесс образования канала, измеренные в различные моменты времени  $t$  после приложения к образцу напряжения.

Во всех проведенных опытах наличие сплошного скоксованного канала между электродами характеризовалось протеканием через пробитую породу токов порядка 1,3—3 а.

При этом мощность, подводимая к образцу, также резко возрастала от нескольких десятков и сотен ватт в начале пробы до величин 5—10 кВт в момент пробы.

Канал, полученный непосредственно после пробы, имел средний диаметр от 0,5 до 2,0 см.

Сечение канала неодинаково по длине; наибольшее сечение канал имеет в зоне электродов.

Если первоначально полученный канал после пробы породы подвергнуть дальнейшему воздействию электрического тока, то его сечение и температура еще больше увеличиваются. Так, при кратковременном нагреве канала в течение 1—5 минут при токах 1,5—5,3 а сечение его увеличивалось в 3—4 раза.

На рисунке изображен типичный канал на целом куске породы после его электротермического расширения.

Измерения температуры в породе в процессе развития канала производились термомпарами, размещенными в разных точках породы



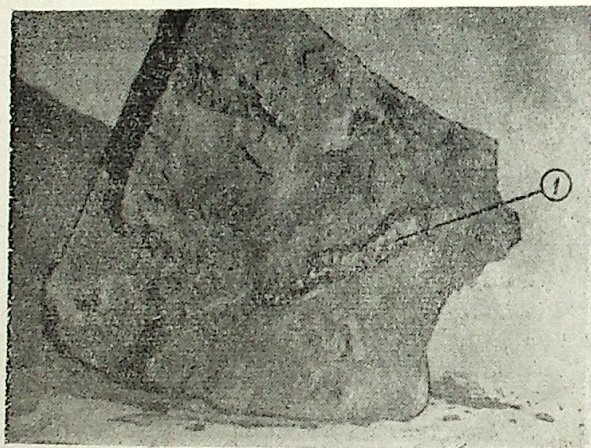
Таблица 2

Расстояние между электродами  $S_0=25$  см порода дробленая и уплотненная;  
нефть=8,2%; вода=5,8%

| $t$ , мин. | $U$ , в | $I$ , а | $R_z$ , $10^3$ ом | $P$ , вт | Примечание                                                                        |
|------------|---------|---------|-------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 0—1        | 3260    | 0,22    | 14,8              | 720      | В момент включения напряжения<br>кратковременно выделяется газ<br>Газ прекратился |
| 3          | 3240    | 0,01    | 324               | 32       |                                                                                   |
| 5          | "       | 0,004   | 810               | 13       |                                                                                   |
| 10         | "       | 0,03    | 1080              | 10       |                                                                                   |
| 15         | 3180    | 0,0027  | 1175              | 8,6      |                                                                                   |
| 16         | 3720    | 0,1     | 37,2              | 372      | Газ выделяется в зоне электродов                                                  |
| 20         | "       | 0,3     | 12,4              | 1120     |                                                                                   |
| 25         | "       | 0,06    | 62                | 222      |                                                                                   |
| 26         | 4450    | 0,9     | 5                 | 4100     |                                                                                   |
| 30         | "       | 1,0     | 4,4               | 4450     |                                                                                   |
| 35         | "       | 0,8     | 5,6               | 3600     | Бурно выделяется газ со всей<br>поверхности образца                               |
| 40         | "       | 0,5     | 9,0               | 2250     |                                                                                   |
| 41         | 5250    | 1,3     | 4                 | 6650     |                                                                                   |
| 43         | "       | 1,4     | 3,8               | 7350     |                                                                                   |
| 44         | "       | 1,8     | 2,9               | 9450     |                                                                                   |

Отключили напряжение; при  
вскрытии образца обнаружен цилиндрической формы скоксованный канал между электродами; длина канала—28 см, средний диаметр—1,7 см

между электродами. Результаты одного из измерений помещены в табл. 3. Температура породы измерялась в зоне электрода (на расстоянии 1 см от оси электродов и на расстоянии 3 см от I электрода). В таблице показаны также величины напряжения, приложенного к электродам, и токи, протекающие через породу в различные моменты времени.



1—скоксованный канал

Необходимо отметить, что из многих (19) измерений в наших опытах только в двух случаях канал непосредственно коснулся термопар, размещенных не вблизи электродов. Наибольшая температура в указанных точках достигала соответственно 680 и 720°.

После того, как скоксованный токопроводящий канал полностью замыкает промежуток между электродами, температура его с течением времени продолжает увеличиваться, что связано с возрастанием

Таблица 3

Расстояние между электродами  $S_0=25$  см; порода дробленая и уплотненная;  
нефть=10,7%; вода=7,4%

| t, мин.                          | U, в | I, а | Температура, °C      |                      |                       | Примечание                                          |
|----------------------------------|------|------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
|                                  |      |      | S <sub>1</sub> =1 см | S <sub>2</sub> =3 см | S <sub>3</sub> =24 см |                                                     |
| 0—1                              | 2700 | 0,65 | 145                  | 115                  | 240                   | Газ идет в зоне электродов                          |
| 3                                |      | 0,6  | 180                  | 140                  | 145                   |                                                     |
| 5                                | 2720 | 0,35 | 220                  | 200                  | 195                   |                                                     |
| 10                               |      | 0,3  | 210                  | 180                  | 155                   |                                                     |
| 15                               | 2700 | 0,25 | 190                  | 165                  | 150                   |                                                     |
| 27                               | 2700 | 2,2  | 340                  | 145                  | 350                   | Бурное газовыделение происходит со всей поверхности |
| Напряжение подается периодически |      |      |                      |                      |                       |                                                     |
| 30                               | 2160 | 4    | 405                  | 175                  | 470                   | Отключили напряжение                                |
| 33                               | 1900 | 5    | 520                  | 235                  | 570                   |                                                     |

тока через канал. В этой стадии канал приобретает наибольшую температуру, достигающую порядка 1000—1400°.

Процессы образования скоксованного канала в нефтеносной породе и его электротермическое расширение сопровождаются выделением горючего газа.

### Выводы

1. Проведенная работа показала возможность получения в нефтеносной породе под действие электрического тока высокого напряжения скоксованного, токопроводящего, высокотемпературного канала.

При средней водонасыщенности породы 3—10% образование скоксованного канала в породе осуществляется переменным током напряжением в 4000—6000 в.

2. Процесс образования канала в нефтеносной породе сопровождается увеличением тока, протекающего через породу, снижением сопротивления между электродами, возрастанием подводимой к образцу мощности и выделением горючего газа. Так, в наших опытах ток возрастал от десятых и сотых долей ампера в начале процесса до 1,3—3 в в момент образования канала, а подводимая мощность соответственно увеличивалась до 10 квт.

3. После образования первоначального скоксованного канала, дальнейшее приложение электрического тока к породе приводит к электротермическому расширению канала, следствием чего является увеличение его диаметра и повышение температуры в канале.

### ЛИТЕРАТУРА

Методы увеличения нефтеотдачи пластов. Материалы Всесоюзного совещания, 1955.



Ч. М. Чуварлы, М. А. Бағыров

Нефть лайына электрисклә тәзийг әдилмәси  
имканы мәсәләсинә даир

## ХҮЛАСӘ

Нефть веримини артырмаг мәгсәдилә нефть лайына термики тә'сир үсулларындан бири лай дахилиндә мүтәһәррик янма очағынын ярадылмасыдыр.

Бу үсулун һәятә кечирилмәси илә әләгәдар олан чәтинликләргә гуя дибиндә янма очағынын ярадылмасы вә онун лазыми истигамәтә йөнәлдилмәсидир.

Бу мәгалә нефтли сүхурда электродлар (гуюлар) арасында истигамәтли кокслашмыш йүксәк температуралы канал ярадылмасы үчүн йүксәк кәркинликли электрик чәрәянындан истифадә әдилмәси имканынын ашкара чыхарылмасы мәсәләсинә һәср әдилмишдир.

Һәммин кокслашмыш йүксәк температуралы каналдан хәләчәкдә давамлы янма очағы ярадылмасы үчүн истифадә олунамасы нәзәрдә тутулур ки, бу да гурумуш нефть лайына термики тә'сир үчүн һава үфүрүлмәсинин ярдымы илә әдиләчәкдир.

Тәчрүбәләргә Кирмаки районундан көтүрүлмүш нефтли сүхур нүмунәләри үзәриндә, лаборатория шәраитиндә апарылмышдыр. Кирмаки сүхурларынын орта нефтлилийи чәкичә 7—12%, су илә дойма дәрәчәси исә 2—11%-дир.

Нефтли сүхурда кокслашмыш канал алынмасы сүхурун йүксәк кәркинликли электрик чәрәяны илә дешилмәси просесинә кәтирир. Тәчрүбәләрдә истәр максимум узунлуғу 60 см-әдәк олан бүтөв сүхур парчалары вә истәрсә дә доғранмыш сүхур дешилмишдир. Бу сонунчу һалда сүхур 150×50×40 см өлчүсүндә олан ешикдә ерләшдирилмишди.

Сүхура шагули сурәтдә диаметри 0,6 вә 0,3 см олан метал электродлар әндирилмишдир. Бу электродлара дәйишән чәрәян бурахылмышдыр.

Нефтли сүхур мүхтәлиф кәркинликләрдә онун электрик мүгавимәтиндән асылы олараг дешилир. Дешилмә үчүн электродлар арасында каналын кенишләнмәсиндән өтрү һәмчинин мүәййән вахт да тәләб олуноур.

Бизим апардығымыз тәчрүбәләрдә электродлар арасында 9-дан 120 см-әдәк мәсафә олдуғда сүхур 4—6 кв кәркинликдә дешилмишдир. Канал 10—154 дегигә әрзиндә яранмышдыр.

Нефтли сүхурун су илә дойма дәрәчәси онун дешилмәсинә мүәййән тә'сир кәстәрир. Тәркибиндә аз су олан, яхуд гурудулмуш нүмунәләри 6,2 кв кәркинликлә дешимәк мүмкүн олмады.

Сүхурун дешилмә кәркинлийи илә онун нефтлә дойма дәрәчәси арасында мүәййән бир асылылыг мүшәһидә әдилмәмишдир.

Электродлар арасындакы мәсафәнин дәйишилмәси канал әмәлә кәлмәси үчүн лазым олан кәркинлийин кәмийәтинә чох аз тә'сир кәстәрир. Сүхурда каналын әмәлә кәлмәси просеси һәммин сүхурдан кечән чәрәянын фәсиләсиз олараг артмасы, онун электрик мүгавимәтинин азалмасы вә күчүн артмасы илә мүшәйиәт олуноур.

Бизим тәчрүбәләрдә электродлар арасындакы канал сүхурдан 1,3—3 а чәрәян кечилмәсилә характеризә олуноумушдур; бу заман күч исә дешилмәнин башланғычындакы онларла ваттдан дешилмә моментиндә 5—10 квт-а гәдәр артмышдыр.

Билаваситә дешилмәдән сонра алынған каналын орта диаметри 0,5-дән 2 см-әдәк олмушдур. Каналын ахымы узунлуғ үзрә әйни олмамышдыр: онун ахымы электродлар зонасында ән чох олмушдур.

Дешилмәдән сонра әввәлки канал электрик чәрәянынын тә'сири илә электротермик гызмая мә'руз галмышса, онун ахымы артыр. Беләки, мәсәлән, 1,5—5,3 а чәрәян шәраитиндә 1—5 дегигә әрзиндә каналын ахымы 3—4 дәфә артмышдыр.

Термопар вәситәсилә өлчмә кәстәрмишдир ки, каналда температура 680—720°-йә бәрәбәр олуру; канал кенишләндикдә исә бу рәгәм 1000—1400-ә чата биләр.

Нефтли сүхурда канал әмәлә кәлмәси просесләри вә онун электротермик кенишләнмәси янар газын чыхмасы илә мүшәйиәт олуноур.



М. Н. АЛИЗАДЕ

### ПРЕДВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ

Стремление предвычислить изменение объема газонефтяной смеси по данным об индивидуальном составе газа и удельном весе нефти мы встречаем в работе Г. Н. Газиева [5].

Г. К. Максимович [9] изложил приближенные (до 25%) методы оценки некоторых свойств пластовых нефтей (коэффициент увеличения объема пластовой нефти, процент усадки нефти и ее вязкость) для условий, когда газ, добываемый из скважины, находится в пласте в растворенном состоянии.

После почти двух десятилетий интенсивных экспериментальных исследований были предложены методы приближенного предсказания объемных свойств пластовых нефтей по опытным данным  $P$ - $V$ - $T$  для бинарных и тройных углеводородных систем. Можно указать, например, на обзорную статью по этому вопросу Сейджа и Леси [20], в которой приведено более 50 ссылок на оригинальные работы, а также на статью Додсона, Гудвилла и Майера [16].

Наиболее систематизированной монографической работой в области изучения свойств пластовых нефтей, газов и газонефтяных смесей является труд Стэндинга [21], в котором имеется также значительное количество данных, позволяющих производить количественные расчеты.

Здесь мы не будем останавливаться на теоретических основах межфазных процессов многокомпонентных систем. Однако упомянем, что оригинальные теоретические работы отечественных исследователей А. Н. Трегубова, М. И. Темкина, И. Р. Кричевского и его сотрудников, М. Г. Гоникберга, А. Сторонкина и экспериментальные работы М. А. Капелюшникова, Т. М. Жузе, В. М. Фокеева и ряда других ученых по исследованию свойств многокомпонентных углеводородных систем в связи с их составом позволяют лучше познать и предсказать закономерности изменения свойств нефтегазовых смесей.

В ряде работ, опубликованных за последние годы в научно-технической литературе по нефтепромысловому делу, имеются попытки приложения закона Генри к расчетам свойств пластовых нефтей и объяснения их отклонения от этого закона.

Оригинальное по своему содержанию теоретическое и экспериментальное исследование М. Г. Гоникберга [7] дает основание утверждать, что недопустимо объяснять изменение свойств растворенного газа в нефти по закону Генри или его видоизменениям, а также вычислять свойства растворителя (нефти) в нефтегазовой смеси по закону Рауля,



М. Н. АЛИЗАДЕ

## ПРЕДВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ

Стремление предвычислить изменение объема газонефтяной смеси по данным об индивидуальном составе газа и удельном весе нефти мы встречаем в работе Г. Н. Газиева [5].

Г. К. Максимович [9] изложил приближенные (до 25%) методы оценки некоторых свойств пластовых нефтей (коэффициент увеличения объема пластовой нефти, процент усадки нефти и ее вязкость) для условий, когда газ, добываемый из скважины, находится в пласте в растворенном состоянии.

После почти двух десятилетий интенсивных экспериментальных исследований были предложены методы приближенного предсказания объемных свойств пластовых нефтей по опытным данным  $P$ - $V$ - $T$  для бинарных и тройных углеводородных систем. Можно указать, например, на обзорную статью по этому вопросу Сейджа и Леси [20], в которой приведено более 50 ссылок на оригинальные работы, а также на статью Додсона, Гудвилла и Майера [16].

Наиболее систематизированной монографической работой в области изучения свойств пластовых нефтей, газов и газонефтяных смесей является труд Стэндинга [21], в котором имеется также значительное количество данных, позволяющих производить количественные расчеты.

Здесь мы не будем останавливаться на теоретических основах межфазных процессов многокомпонентных систем. Однако упомянем, что оригинальные теоретические работы отечественных исследователей А. Н. Трегубова, М. И. Темкина, И. Р. Кричевского и его сотрудников, М. Г. Гоникберга, А. Сторонкина и экспериментальные работы М. А. Капелюшникова, Т. М. Жузе, В. М. Фокеева и ряда других ученых по исследованию свойств многокомпонентных углеводородных систем в связи с их составом позволяют лучше познать и предсказать закономерности изменения свойств нефтегазовых смесей.

В ряде работ, опубликованных за последние годы в научно-технической литературе по нефтепромысловому делу, имеются попытки приложения закона Генри к расчетам свойств пластовых нефтей и объяснения их отклонения от этого закона.

Оригинальное по своему содержанию теоретическое и экспериментальное исследование М. Г. Гоникберга [7] дает основание утверждать, что недопустимо объяснять изменение свойств растворенного газа в нефти по закону Генри или его видоизменениям, а также вычислять свойства растворителя (нефти) в нефтегазовой смеси по закону Рауля,



тем более, что эти законы „отказывают“ при расчетах многих даже бинарных бифазных систем.

Имеются указания [14], что смеси углеводородов сырой нефти и их дистиллаты являются совершенными растворами. В то же время известно также, что применение закона Рауля ограничивается температурами меньшими, чем критическая температура всех компонентов системы [5], так что, например, константы равновесия метана или этана, содержащихся в естественных нефтяных газах, не могут быть выражены по этому закону.

М. Г. Гоникберг [7], обобщая, указывает, что в действительности лишь весьма небольшое число бинарных систем подчиняется закону Рауля, поведение же большинства систем отклоняется от него. В том случае, если оба компонента неполярны, не ассоциируют и химически не взаимодействуют, эти отклонения объясняются действием межмолекулярных дисперсионных (Лондоновских, Ван-дер-Ваальсовских) сил, а при полярных компонентах — действием энергии ориентационного взаимодействия (эффект Кеезома) и деформационного взаимодействия (эффект Дебая).

Развив теорию регулярных растворов Гильдербрандта [6], М. Г. Гоникберг на базе теоретических исследований и экспериментальных данных установил, что даже с учетом энергии испарения и дисперсионных межмолекулярных сил молярный объем растворенного газа в жидкой фазе, например, в системе метан—декан, при расчетах по закону Генри, может быть принят независимым от состава и давления (от 30 до 200 атм) при содержании растворенного газа в жидкой фазе не более 10—15 моль% с ошибкой 4—6% (при температурах от 21 до 140°).

В работе Р. Р. Ван-Вика, Д. А. Де-Врие и Х. А. Тиссена [1] предлагается метод расчета контактного и дифференциального разгазирования пластовых нефтей с применением констант равновесия при низких давлениях и опытных данных, при высоких давлениях, при допущении линейности кривой, выражающей зависимость усадки от давления, о постоянстве состава газа (который высвобождается при уменьшении давления).

Однако отсутствие данных  $P$ - $V$ - $T$ - $N$  лишает возможности предвычисления свойств многокомпонентных систем. Для чистого компонента газа и жидкости, т. е. только для однофазных состояний веществ, соотношения  $P$ - $V$ - $T$  имеются. Поэтому приходится рассматривать многокомпонентную систему в двух агрегатных состояниях и производить вычисления для каждой фазы, используя при определении  $P$  и  $V$  наиболее точные законы для растворов, а также опытные данные для чистых компонентов.

В капитальном труде М. Муската [11] применены константы равновесия для предвычисления некоторых свойств пластовых нефтей, но сказано: „Хотя здесь дается развернутый обзор опытных наблюдений над системами углеводородов, приводимые данные не следует рассматривать как справочник. Большая часть их обладает чисто иллюстративным значением и не может иметь непосредственного практического приложения к вопросам добычи нефти“.

Мы не будем останавливаться на высказываниях отдельных исследователей, которые проявляют неуверенность в возможность предвычисления растворимости газа в пластовой нефти [9] или получения точных результатов при вычислениях ее свойств, особенно при высоких давлениях [1].

Таким образом, в опубликованной литературе имеются отдельные попытки приближенного предвычисления некоторых объемных свойств пластовых нефтей по данным о константах равновесия. Однако в целом задача предвычисления комплекса объемных свойств пластовых нефтей (удельный вес, давление насыщения, объемные коэффициенты и др.) остается все еще нерешенной.

К тому же в литературе не дается какой-либо конкретный метод предвычисления этих свойств и сопоставления их с экспериментальными данными по непосредственному исследованию проб пластовых нефтей.

Этот пробел нами некоторым образом восполняется. Прежде чем перейти к методике самого предвычисления, скажем, что в ходе нашего исследования, некоторые простые соображения сделались очевидными, которые, на наш взгляд, оправдают их сообщение, потому что они, по-видимому, неизвестны еще в широкой степени. Поэтому невольно приходится упомянуть несколько слов о теоретических предпосылках, послуживших основой для этих целей.

Еще 35 лет назад Д. Н. Льюис в сотрудничестве с М. Рендаллом [8] создали теорию термодинамической активности, которая представляет весьма удобную для практических расчетов замену химического потенциала Гиббса и выражает отклонения гетерогенных систем от законов идеального состояния.

Как лаконично и ясно указал П. А. Ребиндер [8], термодинамическую активность можно рассматривать как исправленную концентрацию и далее, при замене аналитической концентрации соответствующей активностью во всех формулах термодинамики, мы получаем формулы, справедливые не только для предельного идеального разведенного состояния веществ, но и для любой области концентрации.

С тех пор накоплены значительные экспериментальные данные по активностям и летучестям многих химически индивидуальных веществ, которые даются в литературе в обобщенных координатах (приведенные давление и температура).

Однако, вычисление констант равновесия компонентов газовой фазы по данным о коэффициентах активности, при сравнительно низких значениях приведенных температур — ниже 0,5, для всех интервалов давлений не оказывается возможным из-за отсутствия экспериментальных данных. Наряду с этим, как показали многочисленные экспериментальные исследования, как это указывает Гэдден [17], константы равновесия, вычисленные по данным летучести, не предсказывают точно их значения для метана, этана, этена в многокомпонентных системах, что объясняется зависимостью констант равновесия от состава, в частности, и газонефтяной смеси, усложняемого образованием азеотропных смесей ароматических, нафтеновых, диолефиновых и ацетиленовых углеводородов с парафинистыми углеводородами, имеющими сходные точки кипения.

М. Г. Гоникберг [7] указал, что правило Льюиса [8] не является точным для вычисления парциального давления в смеси газов и может применяться при содержании растворителя в газовой фазе не более 10 моль%.

Если нет уверенности в правомерности применения данных по константам равновесия, опубликованных в литературе (данные Брауна, Катца и Хэмутца, Роланда, Петтмана), то возможно уверенно воспользоваться экспериментальными данными, приводимыми Гэдденом [17], который обобщил результаты имеющихся многих исследований по константам равновесия.



Прежде всего сформулируем принятые основные допущения о состоянии сосуществования фаз рассматриваемой газонефтяной смеси, которые положены в основу предвычисления:

а) газонефтяная многокомпонентная смесь является системой с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии, вплоть до критической области;

б) система гетерогенна, но так, что одна из совместно сосуществующих фаз, вплоть до арктической области, является гомогенным газом, а другая — гомогенной жидкостью;

в) изменение термодинамических параметров состояния в подобной поливариантной системе осуществляется при изотермическом процессе в условиях фазового динамического равновесия;

г) содержание растворителя в газовой фазе не превышает 10 моль %.

Не останавливаясь на обосновании вопроса о способе разгазирования пластовых нефтей, связанного с технологией нефтедобычи, режимом залежи и другими факторами, скажем, что мы, как и многие исследователи (например, Додсон [15], С. А. Мовсумзаде, К. В. Виноградов и их сотрудники [10], В. Г. Багдасаров и др.), приняли, что процесс разгазирования нефти, поступившей на забой скважины, продолжается в подъемных трубах, в трапе и трубопроводах, соединяющих скважину с трапом, и является процессом однократного (интегрального) действия.

В принципе предвычисление объемных свойств пластовых нефтей базируется на определенное мольное количество газа и нефти при соответствующей температуре; переменное количество газовой и жидкой фаз на разных стадиях процесса находится вычислением.

Мы применили в качестве исходных данных газовый фактор, индивидуальный состав газа и фракционный состав нефти (с их экспериментально характеризующими физическими величинами) по анализам их проб, отобранным на устье скважины, и температуру пласта. Способы пересчета этих данных для определения концентраций компонентов в исходной газонефтяной смеси при заданной температуре и нормальном давлении достаточно известны.

Однако заметим, что поправку на изменение объема нефти от  $d_4^{20}$  к заданной температуре, по данным о коэффициенте термического расширения можно производить по данным АзНИИ НД [4]. Кроме того, если температура, при которой производится расчет объемных свойств системы, меньше температуры начала кипения низкокипящих фракций нефти, а константа равновесия для углеводородов выше  $C_7$  близка или равна нулю до рассматриваемого интервала давлений, то следует вычислять мольную концентрацию нефти в исходной смеси в целом.

Здесь будет уместным заметить, что принимая за исходные данные указанные величины, полученные в результате их опытного определения на устье скважины, и применяя для расчетов уравнение однократного действия, мы полагаем, что закономерность изменения компонентного состава фаз, а, следовательно, и объемных свойств пластовой нефти при извлечении ее из пласта, будет аналогичной тому, если эту же систему нефть — газ обратить в ее первоначальное состояние в пласте, также при однократном процессе.

Из закона постоянства веса (молей) вещества в системе, заданного в виде материального баланса для компонента и системы, условий равновесия для жидкой и газовой фаз, выводится уравнение:

$$\sum_{i=1}^n y_i' = \sum_{i=1}^n \frac{x_i'}{e + (1-e) \frac{1}{k_i}} = 1, \quad (1)$$

где  $y_i'$  — мольная концентрация  $i$ -го компонента в газовой фазе;  
 $x_i'$  — мольная концентрация  $i$ -го компонента в системе;  
 $e$  — степень испарения (отгона) или конденсации;  
 $k$  — константа равновесия.

Практика расчетов показывает, что количественные вычисления распределения вещественного состава между фазами системы целесообразно вести по газовой фазе и по материальному балансу состава газонефтяной смеси вычислять количества вещества в жидкой фазе. Указанные вычисления для каждого заданного значения давления в общем случае, т. е. когда имеет место переход вещества из жидкой фазы в газовую, сводятся к следующему:

Количество молей  $i$ -го компонента в газовой фазе при данном давлении  $N_{ip}$  будет:

$$N_{ip} = e \cdot N_c \cdot y_i', \quad (2)$$

где  $N_c$  — общее количество молей в смеси;

$y_i'$  — молекулярная концентрация  $i$ -го компонента в газовой фазе, Аналогично и определится количество  $N_{ip}$  молей фракций нефти в газовой фазе.

Количество молей газовой фазы  $N_g'$  при данном давлении:

$$N_g' = \sum_{i=1}^k N_{ip}' + \sum_{j=1}^n N_{jp}'. \quad (3)$$

Для определения веса газовой фазы необходимо величины за знаком суммы порознь умножить на молекулярные веса  $i$ -го компонента газа и  $j$ -ой фракции нефти.

Объем газовой фазы при данной температуре и нормальном давлении:

$$V_g = \sum_{i=1}^k N_{ip}' \cdot V_{ip} \cdot V_m + \sum_{j=1}^n N_{jp}' \cdot V_n \quad (4)$$

где  $V_m$  — объем моля газовой фазы в исходной смеси;

$V_n$  — объем моля жидкой фазы в исходной смеси.

Здесь следует упомянуть, что как указывают Сейдж и Леси [20], при давлениях, близких к критическому, отклонение от аддитивности объемов достигает 25%.

Объем газовой фазы при данном давлении и нормальной температуре

$$V_p' = \frac{V_g' \cdot Z \cdot 273}{P \cdot T} \quad (5)$$

где  $Z$  — коэффициент сжимаемости, определяемой по правилу аддитивности, псевдокритическому давлению и температуре компонентов.

Наши расчеты, произведенные для условий пластовых нефтей Нефтяных Камней и Кюровдага, показали, что данные по коэффициентам сжимаемости естественных газов, полученные К. А. Тривус [13], дают лучшие результаты при вычислениях объемных свойств газовой фазы, чем при применении графических данных Ватсона и Смита [18], Стэндинга, Доналда и Катца [23].



Для фракций нефти коэффициент сжимаемости возможно определить также по данным последних авторов, или по формулам, которые приводятся у Г. Г. Рабиновича [12] и А. А. Введенского [2], а критическое давление и температуру — по Кэю [19], располагая данными разгонки нефти.

Количество молей  $i$ -го сниженного компонента газа в жидкой фазе  $N_i'$  при данном давлении

$$N_i' = N_i - N_{ip}' \text{ и } \sum_{i=1}^k N_i' = \sum_{i=1}^k N_i - N_{ip}' = N_r - N_r', \quad (6)$$

где  $N_i'$  — количество молей  $i$ -го компонента газа в исходной газовой фазе;

$N_{ip}'$  — количество молей  $i$ -го компонента газа в газовой фазе при данном давлении.

$N_r$  — количество молей газа в исходной смеси.

Аналогично определяется и количество молей  $j$ -ой фракции нефти в жидкой фазе  $N_j'$  при данном давлении.

Тогда количество жидкой фазы будет:

$$N_{ж}'' = N_i' + N_j'.$$

Вес жидкой фазы при данном давлении:

$$G_{ж} = G_n + G_r = \left( G_n - \sum_{j=1}^n N_{jp}' \cdot M_j \right) + \left( G_r - \sum_{i=1}^k N_{ip}' \cdot M_i \right). \quad (7)$$

где  $G_n$  — вес жидкой фазы в исходной смеси;

$N_{jp}'$  — количество молей  $j$ -ой фракции нефти в газовой фазе;

$G_r$  — вес газовой фазы в исходной смеси.

$M$  — молекулярный вес.

Удельный вес  $d_r$  растворенного газа:

$$d_r = \frac{G_{ж}}{V_r - V_r'} = \frac{G_{ж}}{V_r - \sum_{i=1}^n N_i' M_i}, \quad (8)$$

где  $V_r$  — объем газа и исходной смеси.

Объем газа, перешедший в жидкую фазу,

$$V_r'' = V_r - V_r' \quad (9)$$

Тогда растворимость газа в жидкой фазе при данном давлении

$$Q = \frac{V_r''}{V_n}. \quad (9a)$$

Для предвычисления объема, который занимают компоненты растворенного газа в жидкой фазе (получив расчетным путем их количества), необходимо было представить их состояние в этой фазе.

Процесс растворения высококипящих компонентов газа в жидкой фазе, по-видимому, отличается от растворения более низкокипящих компонентов, которые с ростом давления, конденсируясь, растворяются в жидкой фазе. Высококипящие же компоненты подвергаются сложным процессам растворения, аналогичный адсорбционным процессам поглощения их в жидкости.

В литературе приводятся графики и аналитические приемы, с помощью которых определяется так называемые кажущиеся удельные веса метана и этана в нефти [21]. При наших расчетах мы сде-

дали допущение, что компоненты растворенного газа обладают свойствами жидкого состояния и поэтому приняли значения удельных весов этих компонентов в жидком состоянии. Правомерность такого подхода к решению задачи указана в неопубликованной работе М. Г. Гоникберга [7].

Рассчитанные на основе мольных концентраций объемы компонентов растворенного в нефти газа мы аддитивно суммировали. Объем жидкой фазы (нефти и растворимого газа) вычислялся также по правилу аддитивности, что впервые было применено Гильдербрандом [6] для выражения объема бинарных жидких растворов.

Вместе с тем, было учтено также изменение объема пластовой нефти от давления по коэффициентам сжимаемости нефти, насыщенной газом. Для этих целей мы воспользовались данными АзНИИ НД [4]. Такие данные имеются также и в работе Стэндинга, Дональда и Катца [22].

Таким образом, удельный вес жидкой фазы определялся по выражению:

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i \cdot x_{ip}}{\sum_{i=1}^n d_i} + \sum_{j=1}^k \frac{N_{jp} M_{jp} - N_j M_j}{G_n - N_j M_j} d_n$$

$$\text{или } d_n = d_p \cdot x_p + d_n \cdot x_n, \quad (10)$$

где  $x_p$  и  $d_p$  — молярная концентрация и удельный вес растворенного газа в жидкой фазе;

$x_n$  и  $d_n$  — молярная концентрация и удельный вес фракций нефти в этой фазе.

Удельный вес газонефтяной смеси

$$d_c = d_r \cdot g_i' + d_{ж}(1 - g_i'), \quad (11)$$

где  $1 - g_i'$  — весовая концентрация жидкости в смеси;

$g_i'$  — весовая концентрация сжиженного газа в смеси.

Элементы предвычисления объемных свойств пластовой нефти дают данные, которые позволяют вычислить и другие производные объемные свойства (объемные коэффициенты, усадку, коэффициент растворимости, удельные объемы фаз и газонефтяной смеси и т. п.), имеющие важное значение при разрешении технологических задач нефтедобычи.

Кроме того, представляется возможным получить данные о компонентном составе газовой фазы и растворенного газа, определить давления насыщения жидкой фазы, построить фазовую диаграмму, предвычислить величину парциального и молярного объемов компонентов в жидкой фазе.

По указанной выше методике мы предвычислили объемные свойства пластовой нефти скв. № 123 месторождения Нефтяные Камни.

В связи с отсутствием комплекса данных по исследованию объемных свойств нефтей месторождения Нефтяные Камни, мы приводим лишь сопоставление предвычисленных значений растворимости с опытными данными АзНИИ НД [22], которое дает вполне удовлетворительный результат (рис. 1). При учете разницы, которая получается от способа разгазирования (контактное и дифференциальное), погрешность между опытом и предвычислением растворимости составляет 1–2% при  $P = 50 \text{ ат}$  и до 5% при  $P = 100 \text{ ат}$ . Более подробные



опытные данные по исследованию образцов пластовой нефти имелись по месторождению Кюровдаг [10]. Поэтому мы провели также предвычисление объемных свойств пластовой нефти скв. № 17 этого месторождения. Для этих целей мы воспользовались анализами состава газа, величиной газового фактора и температурой пласта, также определенных АЗНИИ НД. Данные по разгонке нефти нами были получены из АЗНИИ НП им. В. В. Куйбышева.

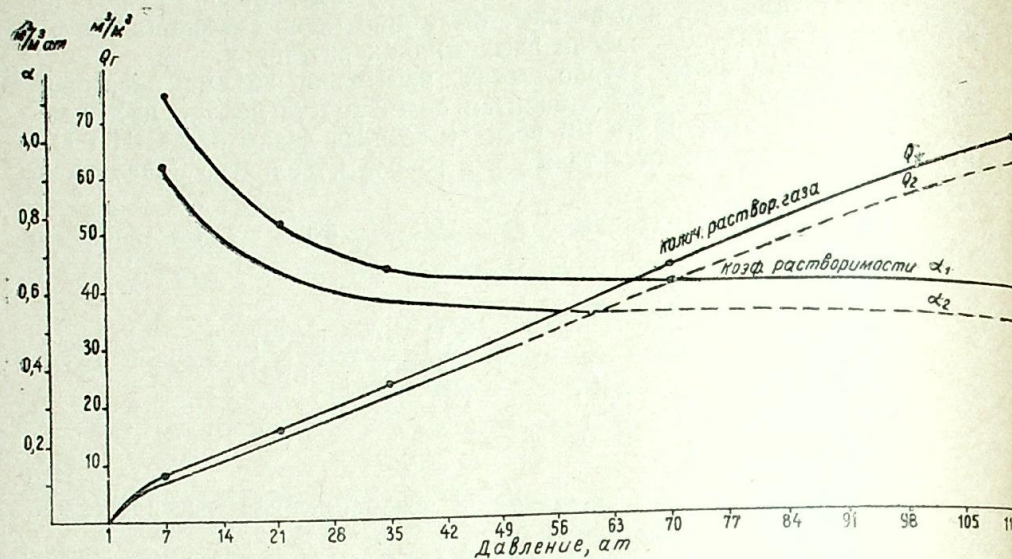


Рис. 1

Скв. № 123, Нефтяные Камни

1— $Q_g$ ,  $\alpha_1$ —предвычислено по контактному разгазированию 2— $Q_g$ ,  $\alpha_2$ —опытные данные АЗНИИ НД по дифференциальному разгазированию

Сопоставление предвычислений по указанному выше методу с опытными данными по растворимости, удельному весу насыщенной газом нефти и компонентному составу растворенного газа, давшими

| Давление, ат | Растворимость, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> |           |                                          | Удельный вес насыщенной газом нефти, кг/см <sup>3</sup> |                                                |                                                                           | Разница между опытными данными и вычисленными в гр. 7, % | Погрешность с учетом процесса разгазирования (опытные данные АЗНИИ НД, скв. № 6), % |
|--------------|-----------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|              | опыт                                          | вычислено | % разн. без учета способа разгазирования | с учетом сжатия газа в жидкой фазе                      | с учетом истинной плотности растворенного газа | с учетом истинной плотности и аддитив. объемов растворенного газа и нефти |                                                          |                                                                                     |
| 1            | 2                                             | 3         | 4                                        | 5                                                       | 6                                              | 7                                                                         | 8                                                        | 10                                                                                  |
| 7            | 4                                             | 4         | —                                        | 882,3                                                   | 926,4                                          | 906                                                                       | 914                                                      | —0,88                                                                               |
| 35           | 14,5                                          | 15,5      | 6,9                                      | 792,0                                                   | 919,1                                          | 863                                                                       | 895                                                      | —3,71                                                                               |
| 70           | 25,5                                          | 27,0      | 8,0                                      | 705,0                                                   | 912,9                                          | 814                                                                       | 886                                                      | —0,88                                                                               |
| 140          | 45,0                                          | 50,0      | 11,0                                     | 605,0                                                   | 911,1                                          | 738                                                                       | 870                                                      | —2,79                                                                               |

вполне допустимые с технической, точностью результаты, иллюстрируются рис. 2, 3, 4 и таблицей.

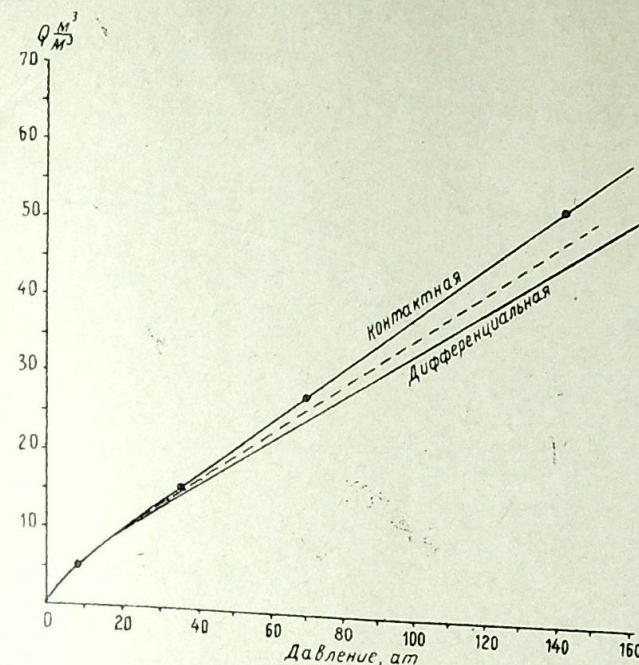


Рис. 2

Растворимость скв. № 17, Кюровдаг

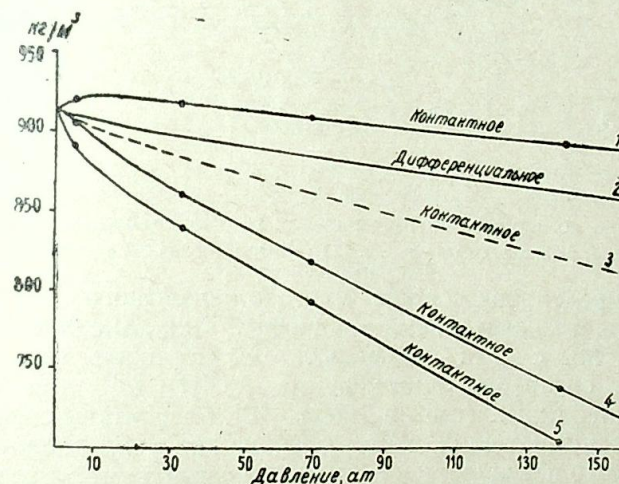


Рис. 3

Удельный вес насыщенной газом нефти скв. № 17, Кюровдаг

1—с учетом истинной плотности чистых компонентов, 2—опыты АЗНИИ НД, 3—с учетом типа разгазирования, 4—с учетом истинной плотности чистых компонентов и аддитивности объемов раствора, 5—с учетом сильного сжатия газовых компонентов

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что предвычисление в предложении сильно сжатого состояния газа в жидкой фазе дает недопустимо заниженные значения удельного веса нефти, насыщенной газом; для этих целей применение истинных плотностей



растворенных компонентов в жидком состоянии дает завышенные результаты. Наиболее удовлетворительные результаты, по сравнению с опытом (гр. 7 таблицы), получаются при предвычислениях по выражению (10).

Мы не приводим все другие предвычисленные объемные свойства, так как они являются производными этих величин.

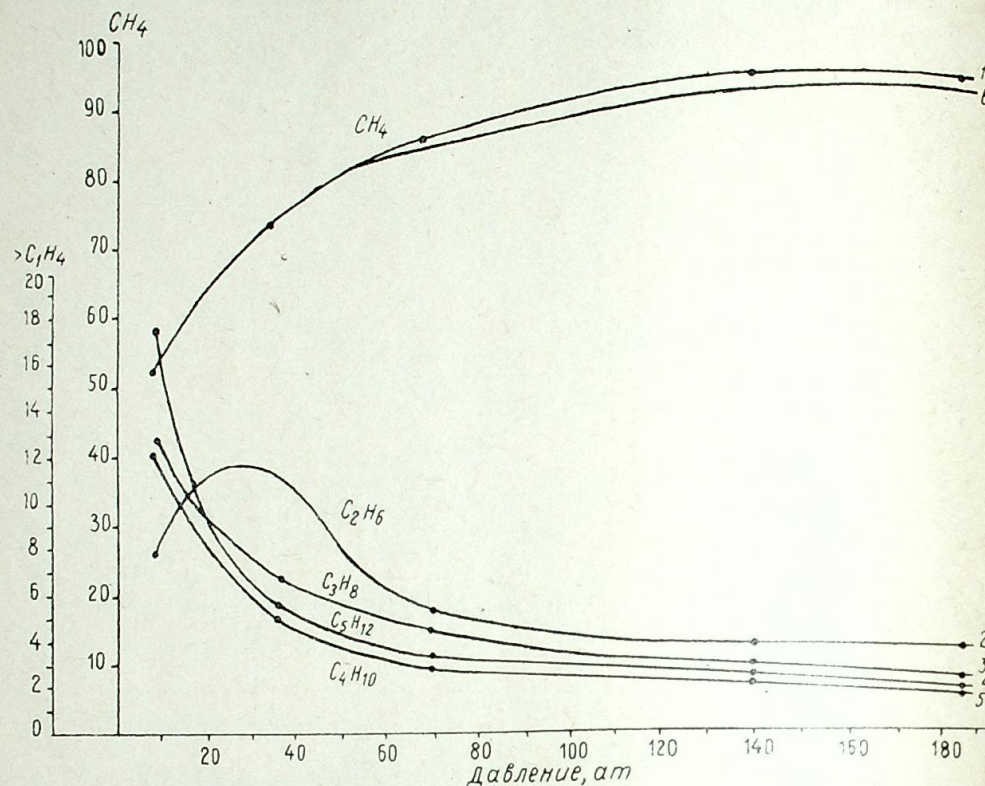


Рис. 4

Содержание компонентов в растворенном газе (в объемных процентах)

1, 2, 3, 4, 5—предвычислено по скв. № 17, 6—опыт АзНИИ НД по скв. № 6.

Опытное определение состава многокомпонентного растворенного газа представляет значительные трудности. Таких анализов проведено весьма мало. Мы смогли сопоставить вычисленные их значения с единственным анализом, проведенным АзНИИ НД для бакинских естественных нефтяных газов в 1956 г. [10]. Результаты сопоставления опыта и предвычисления, как видно из рисунка, вполне удовлетворительны, что позволяет считать изложенный выше метод приемлемым для расчетов объемных свойств пластовых нефтей с обычной технической точностью.

Построение графической зависимости изменения мольной концентрации газовой и жидкой фаз от давления дало возможность определить давления насыщения жидкой фазы в 165 ат. Величина давления насыщения, вычисленная по графику Стэндинга [21] (по удельному весу нефти и газа, газовому фактору и температуре заданной системы), составила, примерно, 175 ат.

Резюмируя, отметим, что предвычисление объемных свойств пластовых нефтей, помимо непосредственного теоретического и практи-

ческого интереса, содержит возможность более детальной характеристики фазового состояния и объемных свойств пластовой нефти.

Выражаю благодарность акад. М. Ф. Нагневу и проф. А. Х. Мирзаджанзаде, давшим ценные советы при проведении настоящего исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Вик Р. Р., Де-Врие Д. А. и Тиссен Х. А. Исследование соотношений пластовых нефтей. Труды IV Международного нефтяного конгресса, 1956.
2. Введенский А. А. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, 1949.
3. Виноградов К. В. Исследование основных параметров пластов месторождения Нефтяные Камни объединения „Азморнефть“. Отчет по теме № 24, 1952.
4. Виноградов К. В. Изучение свойств пластовых жидкостей параметров пласта. Отчет № 35—54 за 1954 г.
5. Газиев Г. Н. Анализ физико-энергетического состояния как метод рационализации разработки и эксплуатации нефтяных пластов и планирования нефтедобычи, 1943.
6. Гильдебранд Д. Г. Растворимость неэлектролитов, 1938.
7. Гоникберг М. Г. Исследование по вязкости сжатых газов и их растворимости в жидкостях, 1947.
8. Льюис Д. Н. и Рендалл М. Химическая термодинамика, 1936.
9. Максимович Г. К. Свойства нефтяных пластов, 1949.
10. Мовсумзаде С. А. и Виноградов К. В. Исследование пластовых нефтей новых месторождений Нефтяные Камни и Кюровдаг и состава газов в пластовых условиях. Отчет АзНИИ НД, № 65—66, 1956.
11. Мускат М. Физические основы технологии добычи нефти, 1953.
12. Рабинович Г. Г. Расчет нефтеперегонной аппаратуры, 1941.
13. Тривис К. А. Коэффициент сжимаемости естественных нефтяных газов АНХ, № 6, 1950.
14. Хоуген О. и Ватсон К. Физико-химические расчеты в технике, 1941.
15. Dodson C. R. Trans. AZME, Petr. dev., 198, 287, 1953.
16. Dodson C. R., Goodwill D. a. Mayer E. H. Trans. AZME, Petr. dev., 198, 1951.
17. Hadden S. T. Chem. Eng. Progress 44, 37, 135, 1948.
18. Hougen O. A. и Watson K. M. Chemical Process Principles, p. 11, 1948.
19. Kay W. B. Ind. a. Eng. Chem., 28, 9, 1936.
20. Sage B. H. and Lacey N. N. Ind. a. Eng. Chem., 1, № 6, 1949.
21. Standing M., Ph. D. Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbons systems, 1952.
22. Standing M. B., Donaldz., Katz. Trans. AZME, Petr. dev., 1942.
23. Standing M. B., Donald L., Katz. Trans. AZME, Petr. dev., 146, 1942.

М. Н. Элизаде

Лай нефтлэринин һәчми хассэлэринин һеса́б үсу́лилә тә'йини

ХҮЛАСӘ

Индийәдәк дәрч олунмуш әдәбийятда таразлыг сабитләринә даир мә'луматлар үзрә лай нефтлэринин бә'зи һәчми хассэлэринин һеса́б үсу́лилә тәгриби һәлли үчүн бә'зи тәшәббүсләр көстәрилмишдир. Лакин буна бахмаяраг, бүтөвлүкдә лай нефтлэринин һәчми хассэлэри комплексинин (хүсуси чәки, дойма тәэйиги, фазаларын һәчми әмсаллары вә йығылмасы, һәллолма вә бир сыра башгалары) һеса́б үсу́лилә тә'йини мәсәләси индийәдәк һәлл әдилмәмиш галмышдыр.

Бундан башга, һәмин хассэлэрин һеса́б үсу́лилә тә'йини вә онларын лай нефтлэри нүмунэлэринин билаваситә тәдгиг әдилмәсинин экспериментал мә'луматлары илә тутушдурулмасына даир әдәбийятда



конкрет бир үсул тәклиф эдилмир. Бу мөгаләдә белә бир үсул тәклиф этмәйә тәшәббүс көстәрилер.

Принсип э'тибарилә, лай нефтләринин һәчми хассәләринин һесабусулилә тә'йини мувафиг температурада газ вә мае фазаларынын дәйишкән мигдары һесабусулилә тапылыр.

Илкин мә'лумат оларак биз газ амилини, газын фәрди тәркибини вә нефтин фраксия тәркибини (онларын гуяунун ағзындан алынмыш нүмунәләринин тәһлили үзрә), һабелә лайын температурасыны көтүрдүк.

Компонент вә систем үчүн материал балансы шәклиндә верилән системдә маддә чәкисинин сабитлийи, һабелә мае вә газ фазалары үчүн таразлыг шәртләри ганунундан (1) тәнлийи гурулу.

Һесаблама тәчрүбәси көстәрир ки, системин фазалары арасында мадди тәркибин пайланмасынын мигдари һесабланмасыны газ фазасы үзрә апармаг вә газ-нефт гарышыгы тәркибинин материал балансы үзрә мае фазада маддәнин мигдарыны һесабламаг мәгсәдәуйгундур.

Газ фазасында мүййән тәзийгдә  $i$  компонентинин мол мигдары (2) формулу үзрә тә'йин олунур.

Мүййән тәзийгдә газ фазасынын мол мигдары (3) формулу үзгә тә'йин олунур.

Мүййән температурада вә нормал тәзийгдә газ фазасынын һәчми (4) формулу үзрә һесабланыр.

Мүййән тәзийгдә вә нормал температурада газ фазасынын һәчми (5) формулу үзрә тә'йин олунур.

Нефт дашлары вә Күровдаг лай нефтләри шәранти үчүн бизим тәрәфимиздән апарылмыш һесабламалар көстәрди ки, К. А. Тривусун [13] тәбии газларын сыхылма әмсалларына даир мә'луматлары газ фазасынын һәчми хассәләринин һесабланмасында, Ватсон вә Смитин [18], Стендинг, Доналд вә Катсын [23] график мә'луматларынын тәтбигиндә олдуғуна нисбәтән яхшы нәгичәләр верир.

Һәлл олан газ компонентләринин мае фазада тутдуғу һәчмин һесабусулилә тә'йини үчүн белә бир эһтимал гәбул эдилмишдир ки, һәлл олан газын компонентләри мае һалдакы хассәләрә маликдир; буна көрә дә һәмин компонентләрин мае вәзийәтдәки хүсуси чәкиләринин гиймәтиндән истифадә эдилмишдир.

Тәдгигат заманы һәмчинин лай нефтләри һәчминин газла доймуш нефтин сыхылмасы әмсаллары үзрә дәйишмәси дә нәзәрә алынмышдыр.

Мае фазанын хүсуси чәкиси (10) ифадәсиндән тә'йин эдилмишдир.

Юхарыда көстәрилән үсулла биз „Нефт дашларындан“ 123 №-ли гуяунун лай нефтләринин һәчми хассәләрини һесаблама усулилә тә'йин этдик.

„Нефт дашлары“ ятагы нефтләринин һәчми хассәләринин тәдгигинә даир мә'луматлар комплекси олмадығындан, биз бурада ялныз һәллолманын һесаблама усулилә тә'йин эдилмиш гиймәтләрини Азәрбайчан Элми-Тәдгигат Нефт һасилаты Институтунун тәчрүбә мә'луматлары илә мугайисә эдирик. Газлашдырма (контакт вә дифференсиал) үсулундан алынған фәрг һесабланаркән һәллолманын тәчрүбә вә һесабусулилә тә'йинәтмә хәтәсы  $P=50 \text{ ат}$  олдуғда  $1-2\%$ ,  $P=100 \text{ ат}$  олдуғда исә  $5\%$ -ә гәдәр олду.

Лай нефтләри нүмунәләринин тәдгиги үзрә даһа мүфәссәл тәчрүбә мә'луматлары „Күровдаг“ ятағындан алынмышдыр. Буна көрә дә биз бу ятағын 17 №-ли гуяусундан алынмыш лай нефтләринин дә һәчм хассәләрини һесабусулилә тә'йин этдик.

Алынмыш мә'луматларын тәһлили көстәрир ки, шиддәтли сыхылмыш вәзийәтдә олдуғу эһтимал эдилән газын мае фазада һесабусу-

лилә тә'йини газла доймуш нефтин сон дәрәчә ашағы хүсуси чәки гиймәтини верир; бу мәгсәдлә һәлл олан компонентләрин һәгиги сыхылғынын мае вәзийәтдә тәтбиги йүксәк нәтичәләр верир. Тәчрүүсулилә тә'йин эдилмәдә алынды.

Газла доймуш нефтин хүсуси чәкиси вә һәлл олмасы, һабелә һәлл олан газын компонент тәркиби үзрә юхарыда көстәрилән һесабусулилә тә'йин эдилмәдән алынған мә'луматларын тәчрүбә мә'луматлары илә мугайисәси техники дәгиглик нөгтейи-нәзәриндән тамамилә гәбул эдилә билән нәтичәләр верди.



К. Һ. ГУЛИЕВ

# МАЕЛƏШДИРИЛМИШ ГАЗЛА ИШЛƏЙƏН ИКИТАКТЛЫ НƏГЛИЙЯТ МУҺƏРРИКИНИН ИШ РЕЖИМИНИН ГАРЫШЫГ ҮСУЛЛА НИЗАМЛАНМАСЫНЫН ТƏДГИГИ

ССРИ ЭА Машыншұнаслыг Институтунун автомобил лабораториясы Ярославл автомобил заводу илэ бирликдэ 1952-чи илдэ ЯАЗ-204 маркалы икитактлы дизел мүһәррикинин әсасында ени, ялныз газла ишлэйән ЯАЗ-209 нәглийят мүһәррикини һазырламышдыр [2].

Бу мүһәррик мүхтәлиф нөвлү сыхылмыш вә маеләшдирилмиш газларла ишлэйир.

1-чи чәдвәлдә мүһәррикин харичи характеристика үзрә иш кәстәричиләри верилмишдир.

1-чи чәдвәл

ЯАЗ-209 мүһәррикинин харичи характеристика үзрә иш кәстәричиләри

| Мүһәррикин<br>маркасы | Яначагынын ады        | Бир дэгигәдә дирсәкли валын дөвр сайы         |      |      |      |       |      |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|------|------|------|-------|------|
|                       |                       | 1000                                          | 1200 | 1400 | 1600 | 1800  | 2000 |
|                       |                       | Мүһәррикин сәмәрәли күчү, ат гүввәси һесабила |      |      |      |       |      |
| ЯАЗ-204               | Дизел яначагы         | 65                                            | 79   | 91,5 | 102  | 108,5 | 112  |
| ЯАЗ-209               | Сыхылмыш газлар       | Канализация газы                              | 66,5 | 83   | 99   | 115   | 130  |
|                       |                       | Москва шәһәр газы                             | 66,8 | 84   | 101  | 117   | 134  |
|                       | Масләшдирилмиш газлар | Бутан-пропан газы                             | 67   | 86   | 105  | 123   | 141  |

Чәдвәлдән көрүнүр ки, маеләшдирилмиш газларла ишләдикдә ЯАЗ-209 мүһәррикинин күчү дирсәкли валын дэгигәдә 1800 дөвр сайларында ЯАЗ-204 дизелә нисбәтән 30 %, сыхылмыш газларла ишләдикдә исә 15—20 % артыр.



К. Н. ГУЛИЕВ

# МАЕЛЭШДИРИЛМИШ ГАЗЛА ИШЛЭЙЭН ИКИТАКТЛЫ НЭГЛИЙЯТ МУНЭРРИКИНИН ИШ РЕЖИМИНИН ГАРЫШЫГ ҮСУЛЛА НИЗАМЛАНМАСЫНЫН ТЭДГИГИ

ССРИ ЭА Машыншұнаслыг Институтунун автомобил лабораториясы Ярославл автомобил заводу илэ бирликдэ 1952-чи илдэ ЯАЗ-204 маркалы икитактлы дизел мүнэррикинин асасында ени, ялныз газла ишлэйэн ЯАЗ-209 нэглийят мүнэррикини һазырламышдыр [2].

Бу мүнэррик мүнхтәлиф нөвлү сыхылмыш вэ маеләшдирилмиш газларла ишлэйир.

1-чи чәдвәлдә мүнэррикин харичи характеристика үзрә иш кәстәричиләри верилмишдир.

1-чи чәдвәл

ЯАЗ-209 мүнэррикинин харичи характеристика үзрә иш кәстәричиләри

| Мүнәррикин<br>маркасы | Яначағын ады          | Бир дәгигәдә дирсәкли валын дөвр сайы         |      |      |      |       |      |     |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|------|------|------|-------|------|-----|
|                       |                       | 1000                                          | 1200 | 1400 | 1600 | 1800  | 2000 |     |
|                       |                       | Мүнәррикин сәмәрәли күчү, ат гүввәси һесабилә |      |      |      |       |      |     |
| ЯАЗ-204               | Дизел яначағы         | 65                                            | 79   | 91,5 | 102  | 108,5 | 112  |     |
| ЯАЗ-209               | Сыхылмыш газлар       | Канализация газы                              | 66,5 | 83   | 99   | 115   | 130  | 138 |
|                       |                       | Москва шәһәр газы                             | 66,8 | 84   | 101  | 117   | 134  | 145 |
|                       | Маеләшдирилмиш газлар | Бутан-пропан газы                             | 67   | 86   | 105  | 123   | 141  | —   |

Чәдвәлдән көрүнүр ки, маеләшдирилмиш газларла ишләдикдә ЯАЗ-209 мүнэррикинин күчү дирсәкли валын дәгигәдә 1800 дөвр сайларында ЯАЗ-204 дизелә нисбәтән 30 %, сыхылмыш газларла ишләдикдә исә 15—20 % артыр.

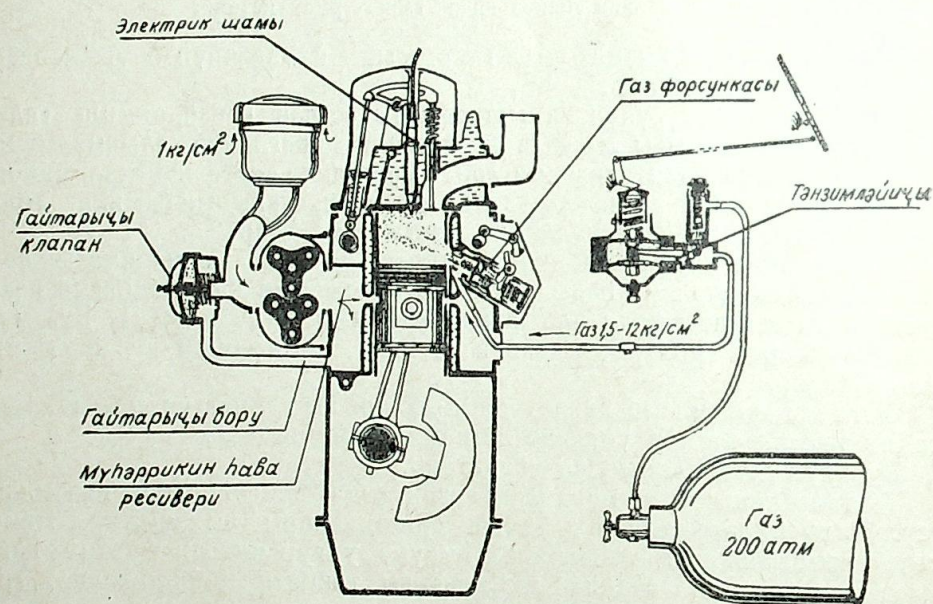






Газ янчагларынын физики-кимйэви хассэлэри

| №№ | Параметрләр                      | Өлчөсү,<br>нечм<br>үзрә %-лө | Газ яначагынын ады   |             |                  |
|----|----------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------|------------------|
|    |                                  |                              | маелашди-<br>рилмиш¹ | канализасия | Москва<br>шәһəri |
| 1  | Газын тәркиби                    |                              | —                    | 81,9        | 58,3             |
|    |                                  |                              | —                    | —           | 1,1              |
|    |                                  |                              | 40                   | —           | —                |
|    |                                  |                              | 5                    | —           | —                |
|    |                                  |                              | 36,6                 | —           | —                |
|    |                                  |                              | 4,5                  | —           | —                |
|    |                                  |                              | 2,3                  | 13,3        | 3,0              |
|    |                                  |                              | 0,4                  | 0,4         | 6,0              |
|    |                                  |                              | 1,4                  | 0,5         | 23,8             |
| 2  | Молекуляр чәки                   | $\mu_{\text{газ}}$           | 4,1                  | 0,5         | 0,4              |
|    |                                  |                              | 6,0                  | 3,3         | 7,4              |
|    |                                  |                              | —                    | —           | —                |
|    |                                  |                              | —                    | —           | —                |
|    |                                  |                              | —                    | —           | —                |
|    |                                  |                              | —                    | —           | —                |
|    |                                  |                              | —                    | —           | —                |
| 3  | Хүсуи чәки                       | $K_{\text{кал}}/\text{м}^3$  | 35,5                 | 20,2        | 15,3             |
| 4  | Истилик яратмаг габилий-<br>йәти | $\mu_{\text{газ}}$           | —                    | 0,85        | 0,66             |
|    |                                  |                              | —                    | 6652        | 5686             |
|    |                                  | $K_{\text{кал}}/\text{кг}$   | 10850                | 7790        | 8640             |



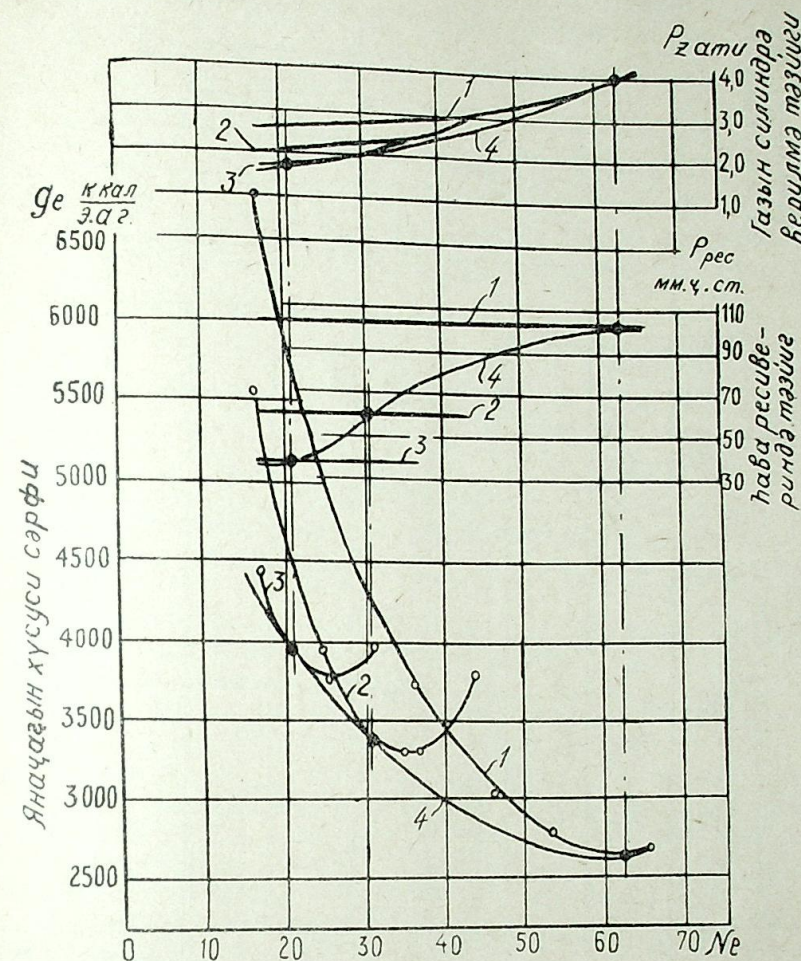
3-чү шәкил

ЯАЗ-209 мұһаррикенин иш режиминин гарышыг үсулла низамланмасы схемасы.

Дирсэкли валын дэгийгэдэ 1000 вэ 1400 дөвр сайларында мүхэррик маелэшдирилмиш, канализасия вэ Москва шәһэр газлары илэ ишлэйэркэн юхарыда дейилэн үсулла мүхэррикин оптимал низамлама характеристикалары гурулмушдур (4—9-чу шәкиллэр). Иш заманы газкөтү-

<sup>1</sup> Маелэшдирилмиш газын таркиби чэки үзрэ тэ'йин эдилмишдир.

ручу сырадан чыхдыгына көрө цилиндрдөн газын көтүрүлмөсү ялныз  
мүһәррик Москва шәһәр газы илэ ишлэйэркэн мүмкүн олмушдур.  
4 вэ 9-чу шәкилләрдән көрүнүр ки, ЯАЗ-209 мүһәррики истәр  
маеләшдирилмиш вэ истәрсә дә сыхылмыш газларла ишлэйэркән иш



4-чү шәкил

Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы. Маеләшдирилмиш газ  $B=8,15$ ,

$$n = 1000 \frac{\text{добр}}{\text{добр}}$$

дэгигэ

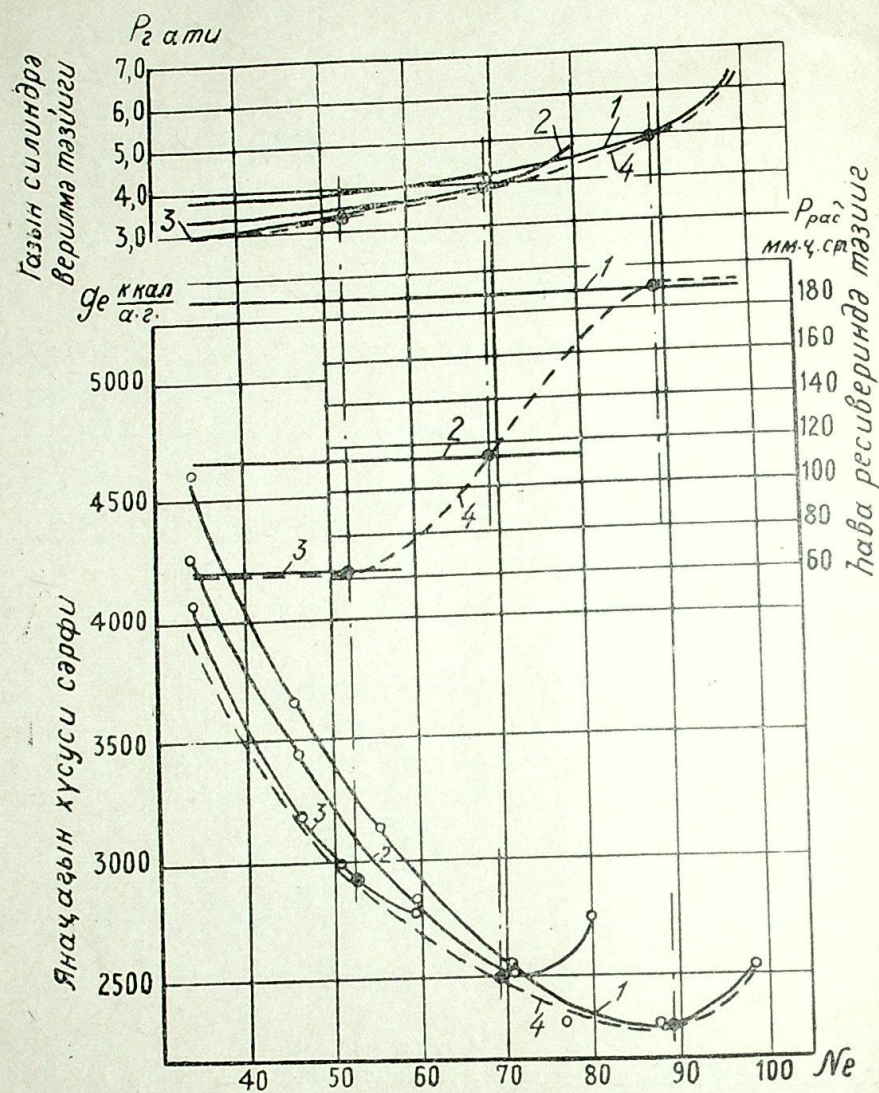
- |                             |          |     |      |        |
|-----------------------------|----------|-----|------|--------|
| 1. Кейфийэтчэ низамлама     | Ррес=103 | м.м | ч.ив | сүтүшү |
| 2. " "                      | Ррес= 60 | "   | "    | "      |
| 3. " "                      | Ррес= 37 | "   | "    | "      |
| 4. Гарышыг үсулла низамлама |          |     |      |        |

режиминин гарышг үсулла низамланмасы нәтижәсіндә яначағын сәрфинә хейли гәнаәт әдилмиш олур. Мүһәррикин  $Ne=25\%$   $Ne_{max}$  вә

$n=1000 \frac{\text{дөвр}}{\text{дэгийг}}$  режиминд гарышыг үсулла нйзамлама несабына элдэ-  
эдилэн яначагын ганаэти мүнхэррик маелэшдирилмиш газларла ишлэ-  
дикдэ 36%, Москва шэхэр газы илэ 21%, канализасия газы илэ нсэ  
20% тэшкил эдир.



Маеләшдирилмиш газларда даһа чох гәнаәт әлдә әдилмәси бу газларын сәмәрәли әәфләшдирилмә һәдләринин мәһдуд олмасы илә айдынлашдырылыр.



5-чи шәкил

Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы. Маеләшдирилмиш газ  $E=3,15$ ,  $n=1400$  дөвр дәгигә

1. Кейфийәтчә низамлама  $P_{\text{рес}}=190$  мм чивә сүтуну
2. " " "  $P_{\text{рес}}=115$  " "
3. " " "  $P_{\text{рес}}=64$  " "
4. Гарышыг үсулла низамлама

Апарылан тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, янаңаңын ән аз сәрфи мұһәррик метан газилә ишләйәркән һава артыгы әмсалынын  $\alpha=1,35 \div 1,45$  гиймәтиндә, маеләшдирилмиш газларла исә  $\alpha=1,15 \div 1,2$  гиймәтләриндә алыныр.

Силиндрдән көтүрүлмүш газларын анализи (Москва шәһәр газы  $n=1000$  дөвр/дәгигә) 3-чү чәдвәл

| Мүһәррикин һава ресивериндә тәзйиг, мм чивә сүтуну |                    |               | $\Delta h=95$                                |       |       |       | $\Delta h=52$ |       | $\Delta h=35$ |       |       |       |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------|----------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| Мүһәррикин күчү                                    |                    |               | Ат гүв.                                      | 68,15 | 46,55 | 26,15 | 17,15         | 35,95 | 17,15         | 55,35 | 36,25 | 17,15 |
|                                                    |                    |               | %                                            | 100%  | 68%   | 38,3% | 25,1%         | 52,7% | 25,1%         | 81%   | 53%   | 25%   |
| №№                                                 | Компонентләрин ады |               | Силиндрдән көтүрүлмүш газларын тәркиби, %-лә |       |       |       |               |       |               |       |       |       |
| 1                                                  | Оксиген            | $\text{CO}_2$ | 8,3                                          | 6,7   | 4,1   | 2,8   | 7,0           | 6,5   | 7,6           | 7,1   | 6,8   |       |
| 2                                                  |                    | $\text{O}_2$  | 3,0                                          | 8,0   | 10,1  | 11,0  | 5,5           | 9,0   | 4,8           | 6,7   | 8,2   |       |
| 3                                                  |                    | $\text{CO}$   | 1,4                                          | йох   | йох   | 1,0   | 1,4           | йох   | 1,8           | 0,7   | йох   |       |
| 4                                                  | Һидроген           | $\text{H}_2$  | 1,0                                          | йох   | йох   | йох   | 1,2           | йох   | 1,4           | йох   | йох   |       |
| 5                                                  | Метан              | $\text{CH}_4$ | 1,7                                          | йох   | йох   | 0,8   | 1,0           | йох   | 0,4           | 0,4   | йох   |       |
| 6                                                  | Азот               | $\text{N}_2$  | 84,6                                         | 84,5  | 85,9  | 84,4  | 83,9          | 83,6  | 84,0          | 85,5  | 85,8  |       |

Маеләшдирилмиш газын әәфләшдирилмә һәддинин кичик олмасынын нәтичәсидир ки, мұһәррикин режимини кейфийәтчә низамладыгда аз йүкдә онун иши гейри-мүнтәзәм олур. Йүк азалдыгча янаңаңын сәрфи сүрәтлә артыр.

Москва шәһәр вә канализасия газларында исә мұһәррик маеләшдирилмиш газа нисбәтән даһа мүнтәзәм ишләйир. Бунун сәбәби одур ки, канализасия газынын тәркибиндә 82% метан, Москва шәһәр газында исә метандан башга 23% гидроген вардыр. Бу газларын һәр икисинин сәмәрәли әәфләшдирилмә һәдләри кенишдир.

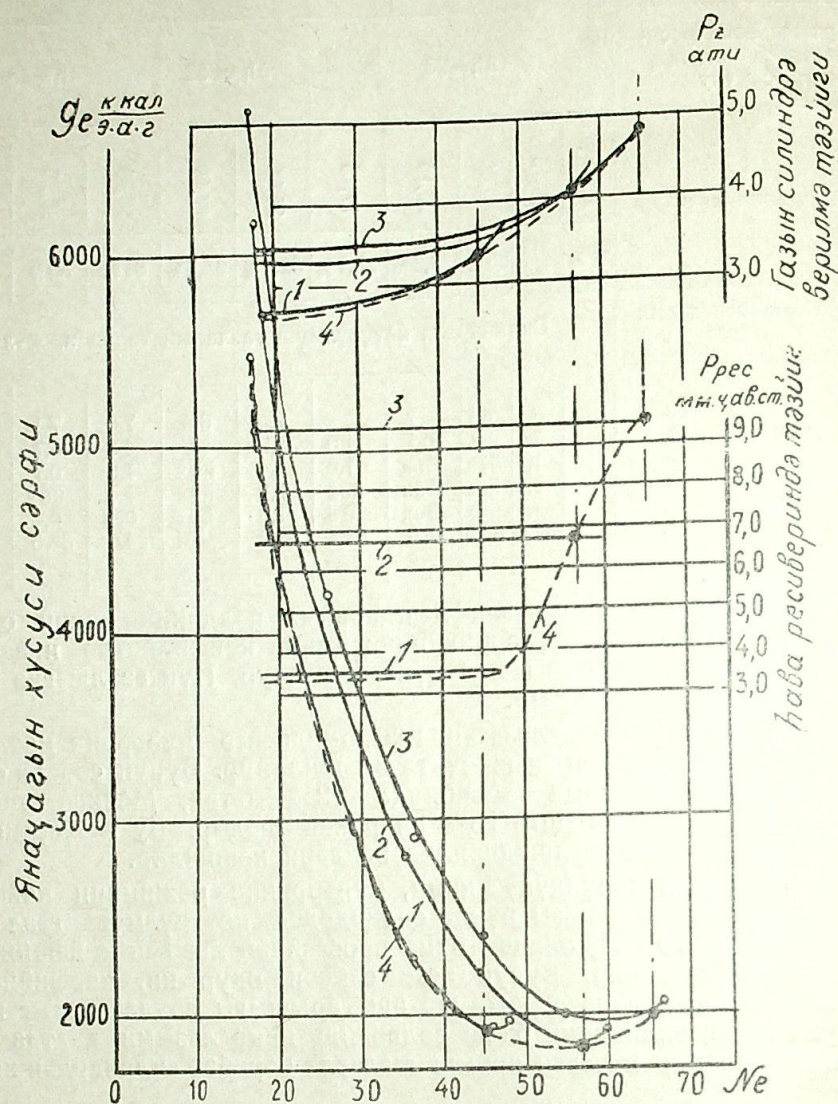
3-чү чәдвәлдән көрүндүйү кими, мұһәррикин режимини кейфийәтчә низамладыгда ашағы йүкдә силиндрдән көтүрүлмүш газларын тәркибиндә  $\text{CO}$  вә  $\text{CH}_4$  олмасы янма просесинин лазыми кейфийәтдә кетмәдийини көстәрир. Бунун әсас сәбәби одур ки, кейфийәтчә низамлама заманы йүксүз режимдә иш гарышыгы һәддән артыг әәф олдуғуна көрә, силиндрин бәзи ерләриндә янма лазыми вахтда кетмир, янаңаңын бир һиссәси янмыш газларла бәрәбәр силиндрдән харич олур.

Гарышыг үсулла низамлама заманы исә аз йүклү режимдә силиндрә верилән һаванын азалмасы илә әләгәдар олараг иш гарышыгы бир гәдәр зәнкинләшдийинә көрә янма просеси яхшылашыр. Силиндрдән көтүрүлмүш газларын тәркибиндә нә карбон, нә дә метан газларына раст кәлинир.

Тәчрүбә көстәрир ки, мұһәррикин дөвр сайлары артдыгча, гарышыг үсулла низамлама һесабына әлдә әдилән янаңаңын гәнаәти азашыр. Дөврләр сайы 1000-дән—1400-ә гәдәр дәйишдикдә маеләшдирилмиш газларда янаңаңын гәнаәти 36%-дән 18%-ә, канализасия газында 26%-дән—23,5%-ә, Москва шәһәр газында исә 29,6%-дән 26%-ә гәдәр энир. Гәнаәтин азалмасынын әсас сәбәби тәчрүбә заманы истигәдәр энир. Гәнаәтин азалмасынын ән кәсийинин мұһәррикин дөвр фадә әдилән гайтарычы клапанын ән кәсийинин мұһәррикин дөвр сайларындан асылы олмаяраг сабит галмасыдыр. Одур ки, юхары дөвр сайларында ресивердән басма насосуна гайтарылан һаванын миг-



дары кифайәт гәдәр олмадығындан ишчи гарышығы лазымы дәрәжәдә зәнкинләшдирилә билмир.



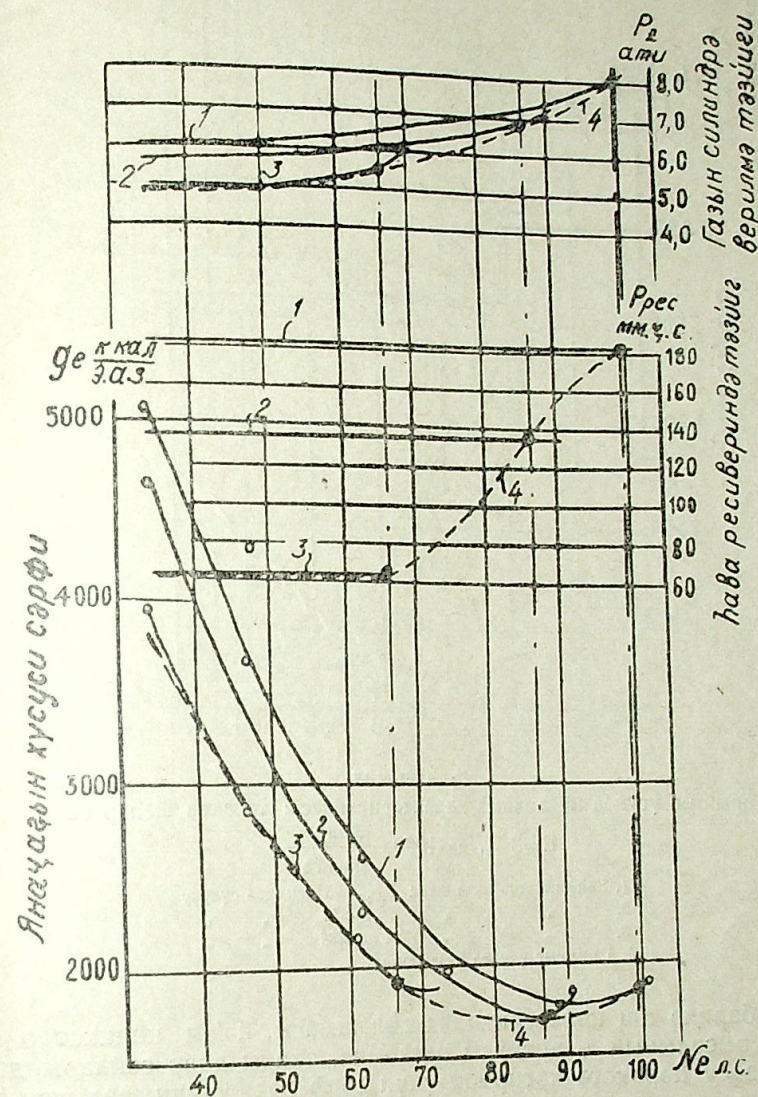
6-чы шәкил  
Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы. Канализация газы

$E=8,15, n=1000$  — дөвр  
— дәгигә

1. Кейфийәтчә низамлама  $P_{pec}=32$  мм чивә сүтуну
2. " " "  $P_{pec}=67$  " " "
3. " " "  $P_{pec}=95$  " " "
4. Гарышыг үсулла низамлама

Бурадан о нәтичәни чыхармаг олар ки, мұһәррикин дөвр сайларына уйгун олараг гайтарычы клапанын эн кәсийи автоматик олараг дәйишмәлидир. Автомат гайтарычы клапан лайиһә этмәк үчүн лазым олан әсас параметрләр ( $P_{газ}$ ,  $P_{pec}$ ) 4 вә 9-чу шәкилләрдә көстәрилмиш оптимал низамлама характеристикаларындан көтүрүлмәлидир.

Гейд этмәк лазымдыр ки, гарышыг үсулла низамлама заманы әлдә әдилән гәнаәтин һамысыны ялныз иш просесинин яхшылашмасы илә, йә'ни индикатор файдалы иш әмсалынын  $\eta$  артмасы илә айдынлашдырмаг олмәз.

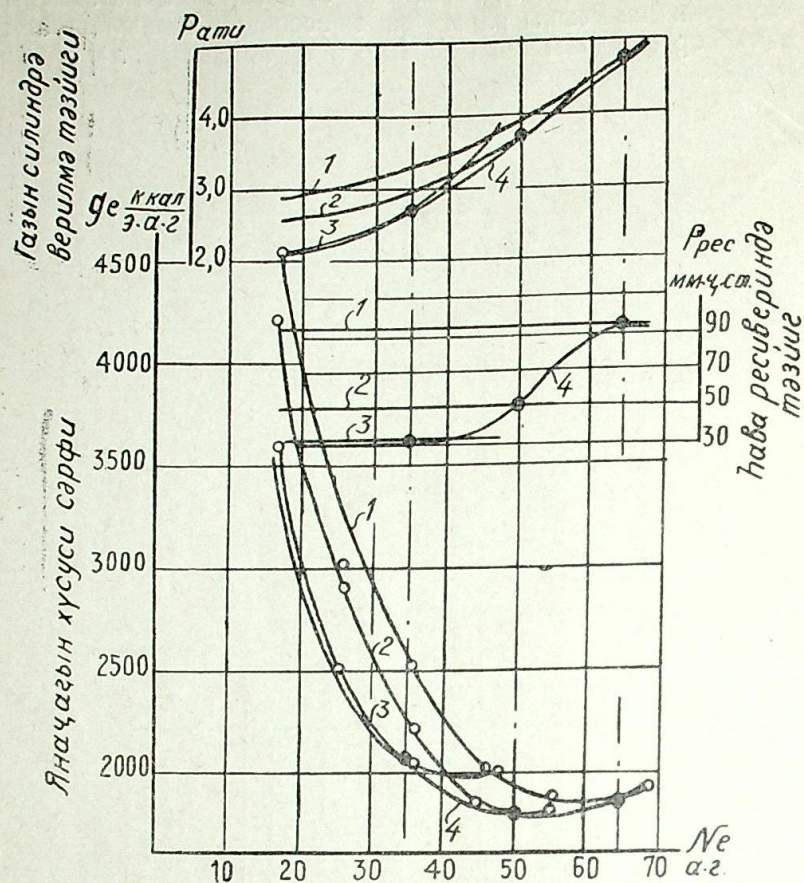


7-чи шәкил  
Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы. Канализация газы  $E=8,15$ ,  
 $n=1400$  — дөвр  
— дәгигә

1. Кейфийәтчә низамлама  $P_{pec}=182$  мм чивә сүтуну
2. " " "  $P_{pec}=135$  " " "
3. " " "  $P_{pec}=64$  " " "
4. Гарышыг үсулла низамлама

Басма насосуну һәрәкәтә кәтирмәк үчүн мұһәррикин сәрфәтдийи күч ресивердә тәзийгин азалмасына уйгун олараг азалыр. Апарылан тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, ашағы дөвр сайларында янаңаға гәнаәт





8-чи шэкил

Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы, Москва шәһәр газы

E=8,15, n=1000  $\frac{\text{дөвр}}{\text{дәгигә}}$ 

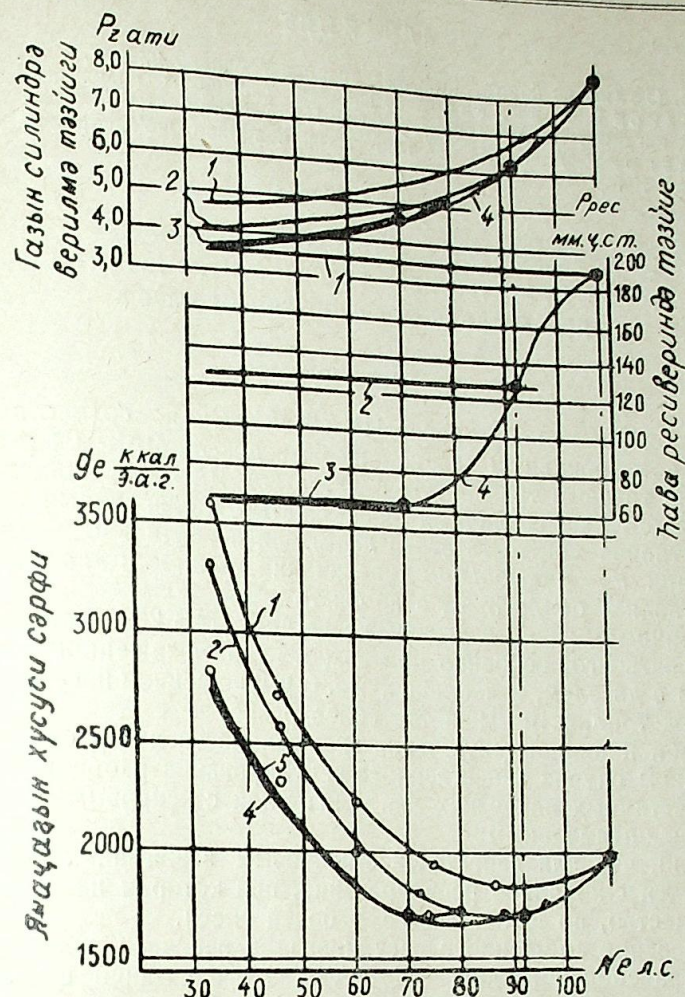
1. Кейфийәтчә низамлама  $P_{\text{рес}}=95$  мм чивә сүтуну
2. " " "  $P_{\text{рес}}=52$  " "
3. " " "  $P_{\text{рес}}=35$  " "
4. Гарышыг үсулла низамлама

әсәс ә'тибарилә иш просесинин яхшылашмасы, йә'ни индикатор файдалы иш әмсалынын  $\eta_i$  артмасы һесабына, юхары дөвр сайларында исә басма насосу һәрәкәтә кәтирмәк үчүн сәрф олан күчүн азалмасы һесабына олур.

## Нәтичә

Апарылан тәдгигата әсәсән ашағыдакы нәтичәйә кәлмәк олар:

1. Маеләшдирилмиш вә яхуд сыхылмыш газларла ишләйән икитактлы нәглият мұһәррикинин иш режимини гарышыг үсулла низамладыгда аз йүкдә яначаагын сәрфинә хейли гәнаәт әдилмиш олур. Мұһәррикин  $N_e=1/4 N_{e_{\text{max}}}$  вә  $n=1000 \frac{\text{дөвр}}{\text{дәгигә}}$  иш режиминдә гарышыг үсулла низамлама һесабына әлдә әдилән гәнаәт мұһәррик мае-



9-чу шэкил

Гарышыг үсулла низамлама характеристикасы, Москва шәһәр

газы E=8,15, n=1400  $\frac{\text{дөвр}}{\text{дәгигә}}$ 

1. Кейфийәтчә низамлама  $P_{\text{рес}}=190$  мм чивә сүтуну
2. " " "  $P_{\text{рес}}=128$  " "
3. " " "  $P_{\text{рес}}=64$  " "
4. Гарышыг үсулла низамлама

ләшдирилмиш газла ишләдикдә 36%, Москва шәһәр газы илә 26%, канализация газы илә исә 20% тәшкил әдир.

2. Сәмәрәли зәифләшдирилмә һәдди яхын олан газларла ишләйәркән иш режиминин гарышыг үсулла низамланмасы һесабына яначаагын сәрфинә гәнаәт әдилмәклә барабәр аз йүк алтында мұһәррикин иш-нин мүнтәзәмлийи дә кейфийәтчә низамлама яхшылашыр.

3. Бүтүн дөвр сайларында гарышыг үсулла низамлама һесабына лазыми гәнаәт әлдә әтмәк үчүн мұһәррик чанлы ән кәсийи дөврләрин сайына уйгун олараг автоматик дәйишән гайтарычы клапанла тә'мин әдилмәлидир. Бу клапанын конструктив параметрләри оптимал низамлама характеристикаларына әсәсән һесабланмалыдыр.



## ЭДЭВИЙЯТ

1. А. С. Орлин вэ башгалары. „Дахили яначаг мүнэрриклэри“, 1951.
2. Чудаков Е. А. вэ Генкин К. И. „Иш гарышыгы цилиндрин ичэрисиндэ назырланан нэглийят газ мүнэрриклэри“ ССРИ ЭА Нэшрийаты, Москва, 1954.
3. Чудаков Е. А. ССРИ ЭА-нын техники элмэр шө'бэсинин „Хэбэрлэри“, № 5. Москва, 1949.

К. Г. Кулиев

### Исследование смешанного регулирования рабочего режима двухтактного транспортного двигателя при питании его сжиженным газом

## РЕЗЮМЕ

Автомобильной лабораторией ИМАШ АН СССР совместно с Ярославским автомобильным заводом на базе дизеля ЯАЗ-204 разработан специально газовый транспортный двигатель ЯАЗ-209, приспособленный для работы на различных видах сжатых и сжиженных газов.

Эффективная мощность этого двигателя значительно выше, чем дизеля. При  $n=1800$  об/мин увеличение мощности на сжиженном газе составляет около 30%, а на сжатом—15—20%.

Нагрузочные характеристики двигателя ЯАЗ-209 показали, что экономичность его, особенно при работе на сжиженном газе, по сравнению с дизелем, несколько хуже. С уменьшением нагрузки удельный расход топлива повышается более резко.

Основной причиной ухудшения экономичности является применение в данном случае качественного регулирования рабочего режима, что при частичных нагрузках для двигателей с искровым зажиганием не является оптимальным.

Известно, что для двигателей с искровым зажиганием оптимальным является смешанное регулирование, при котором изменяются не только качество, но и количество рабочей смеси.

Исследование смешанного регулирования рабочего режима двухтактного транспортного двигателя ЯАЗ-209 при питании его сжиженным газом является основной задачей настоящей статьи.

Необходимость этого исследования диктуется также более узкими, по сравнению со сжатыми газами, пределами обеднения смеси сжиженного газа.

Испытание производилось на опытном образце двигателя ЯАЗ-209. Нагрузка и прокрутка двигателя осуществлялись балансиной динамомашинной.

Расход газа измерялся весовым способом. Производился отбор газов из цилиндра двигателя посредством стробоскопического газоотборника.

Испытание производилось на сжиженном (для сравнения) и сжатых газах различного состава (канализационном и московском городском).

Смешанное регулирование мощности двигателя ЯАЗ-209 осуществлялось посредством перепуска воздуха из ресивера двигателя во входной патрубок нагнетателя.

При построении характеристик оптимального регулирования был использован метод, предложенный К. И. Генкиным<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Подробно см.: Е. А. Чудаков и К. И. Генкин. Транспортный газовый двигатель с внутренним смесеобразованием. Изд. АН СССР, 1954.

По этому методу были сняты и построены характеристики оптимального регулирования при  $n=1000, 1400$  об/мин и работе двигателя на сжиженном, московском городском и канализационном газах.

Как показали эти характеристики, при всех числах оборотов приращение смешанного регулирования дает значительную экономию топлива при частичных нагрузках двигателя.

При режиме работы двигателя  $N_e=25\% N_{e_{max}}$  и  $n=1000$  об/мин экономия топлива за счет оптимального регулирования на сжиженном газе составляет 36%, на московском городском—21%, а на канализационном газе—20%.

Увеличение эффективности применения оптимального регулирования при работе двигателя на сжиженном газе объясняется более узкими пределами обеднения смеси сжиженного газа. Последнее является и причиной того, что при качественном регулировании на частичных нагрузках ухудшается равномерность рабочего процесса двигателя по циклам и по цилиндрам.

Работа двигателя на московском городском и канализационном газах на всех режимах отличается большей устойчивостью и равномерностью, что объясняется присутствием в этих газах значительного количества метана и водорода.

Анализ продуктов сгорания, взятых из цилиндра двигателя при питании его московским городским газом, показали, что при смешанном регулировании на частичных нагрузках значительно улучшается протекание сгорания.

Исследованием смешанного регулирования при различном числе оборотов установлено, что с повышением числа оборотов экономия за счет смешанного регулирования уменьшается. Для устранения последнего требуется применение автоматического перепускного клапана с увеличивающимся сечением в зависимости от числа оборотов двигателя. Исходные данные для проектирования такого клапана можно определить по характеристикам оптимального регулирования.



Т. А. МЕЛИКОВА

### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ В ПОЛЕ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние следующих факторов на процесс обессоливания нефти в поле импульсного напряжения: количества и содержания промывочной воды, температуры нагрева эмульсии, времени воздействия и градиента электрического поля.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния ряда других факторов на процесс обессоливания нефтей.

Влияние числа импульсов напряжения. Исследование проводилось при различных частотах при следующих условиях: средний градиент электрического поля—20 кВ/см, содержание воды в искусственно созданной эмульсии—15%, температура нагрева 60° С. Отстой деэмульсии производился в течение 2 часов при температуре нагрева 70° С. Искусственная эмульсия была высокодисперсной. Время воздействия электрического поля поддерживалось постоянным—30 сек.

Частота импульсов определялась методом сравнения с эталонной частотой синусоидального напряжения [3] с помощью катодного осциллографа с механической разверткой времени.

Обессоливанию подвергалась нефть из НПУ „Карадагнефть“ с содержанием воды 2,4% и солей—263 мг/л.

Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1; на последнем даны зависимости остаточного содержания воды и солей в деэмульсии от числа импульсов.

Как следует из полученных результатов, число импульсов оказывает существенное влияние на процессы обезвоживания и обессоливания нефтей.

Так, при числе импульсов 18 остаточное содержание воды и солей соответственно составляет 8,4% и 140 мг/л (46,7%) (опыт 1); при 560 импульсах соответственно 2% и 33 мг/л (87,5%) (опыт 6) и при 750 импульсах соответственно 1,8% и 28 мг/л (89,5%) (опыт 7).

Из рис. 1 следует, что существенное изменение содержания воды и солей происходит до числа импульсов, равного 600—700. Дальнейшее повышение числа импульсов на процесс обезвоживания—обессоливания существенного влияния не оказывает. Аналогичные результаты были получены и для других нефтей.

При большем числе импульсов (порядка 1500) происходит короткое замыкание между электродами дегидрататора, что может быть



Т. А. МЕЛИКОВА

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ В ПОЛЕ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние следующих факторов на процесс обессоливания нефти в поле импульсного напряжения: количества и содержания промывочной воды, температуры нагрева эмульсии, времени воздействия и градиента электрического поля.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния ряда других факторов на процесс обессоливания нефтей.

Влияние числа импульсов напряжения. Исследование проводилось при различных частотах при следующих условиях: средний градиент электрического поля—20 кВ/см, содержание воды в искусственно созданной эмульсии—15%, температура нагрева 60°С. Отстой деэмульсии производился в течение 2 часов при температуре нагрева 70°С. Искусственная эмульсия была высокодисперсной. Время воздействия электрического поля поддерживалось постоянным—30 сек.

Частота импульсов определялась методом сравнения с эталонной частотой синусоидального напряжения [3] с помощью катодного осциллографа с механической разверткой времени.

Обессоливаную подвергалась нефть из НПУ „Карадагнефть“ с содержанием воды 2,4% и солей—263 мг/л.

Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1; на последнем даны зависимости остаточного содержания воды и солей в деэмульсии от числа импульсов.

Как следует из полученных результатов, число импульсов оказывает существенное влияние на процессы обезвоживания и обессоливания нефтей.

Так, при числе импульсов 18 остаточное содержание воды и солей соответственно составляет 8,4% и 140 мг/л (46,7%) (опыт 1); при 560 импульсах соответственно 2% и 33 мг/л (87,5%) (опыт 6) и при 750 импульсах соответственно 1,8% и 28 мг/л (89,5%) (опыт 7).

Из рис. 1 следует, что существенное изменение содержания воды и солей происходит до числа импульсов, равного 600—700. Дальнейшее повышение числа импульсов на процесс обезвоживания—обессоливания существенного влияния не оказывает. Аналогичные результаты были получены и для других нефтей.

При большем числе импульсов (порядка 1500) происходит короткое замыкание между электродами дегидрататора, что может быть



Таблица 1

| № опыта | Число импульсов за 30 сек. | Содержание воды, % |                         | Содержание солей после опыта, мг/л | Степень обессоливания, % |
|---------|----------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
|         |                            | после опыта        | после термич. обработки |                                    |                          |
| 1       | 18                         | 8,4                | 9,0                     | 140                                | 46,7                     |
| 2       | 25                         | 6,5                | 9,0                     | 108                                | 59                       |
| 3       | 37                         | 5,2                | 9,0                     | 89                                 | 66                       |
| 4       | 230                        | 3,2                | 9,0                     | 52                                 | 80                       |
| 5       | 348                        | 3                  | 9,0                     | 49                                 | 81,5                     |
| 6       | 560                        | 2                  | 9,0                     | 33                                 | 87,5                     |
| 7       | 750                        | 1,8                | 9,0                     | 28                                 | 89,5                     |
| 8       | 1140                       | 1,5                | 9,0                     | 24                                 | 91                       |
| 9       | 1500                       | к/з                | —                       | —                                  | —                        |

объяснено интенсивным оседанием воды, приводящим к замыканию между электродами. Ухудшение процесса коагуляции капелек, следовательно, ухудшение обезвоживания и обессоливания нефти при малом

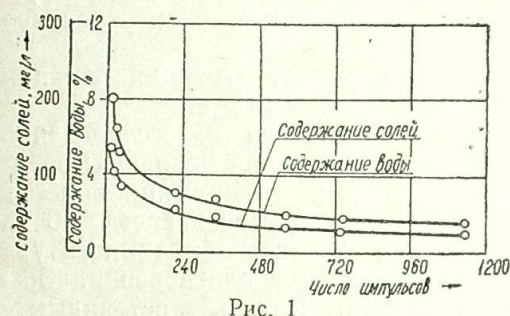


Рис. 1

новить первоначальную форму, и последующие импульсы еще сильнее деформируют капельки, способствуя их коагуляции. Число импульсов 600—700 является оптимальным для разрушения эмульсий, находящихся в статическом состоянии.

Влияние дисперсности эмульсии. Как известно, нефтяные эмульсии являются полидисперсными, поэтому для исследования влияния дисперсности эмульсии на процесс обессоливания нефти необходимо было производить многочисленные измерения по определению размеров капелек воды.

На основании полученных данных, путем группирования капелек одинаковых размеров, определялось среднее значение диаметров капелек по вариационному ряду [2].

Проведены многочисленные опыты по обессоливанию нефти в электрическом поле импульсного напряжения для ряда бакинских нефтей. При этом создавались искусственные эмульсии с различными степенями дисперсности водной фазы.

Создание эмульсии из различных нефтей с одной и той же дисперсностью представляет практически большие затруднения, что, по всей вероятности, связано с физико-химическими свойствами самой нефти.

Удалось создать искусственные эмульсии с некоторой разницей в дисперсности. Например, дисперсность эмульсии, созданной из неф-

теи импульсов объясняется большим промежутком времени между импульсами, при которых капельки успевают восстановить свою первоначальную форму и стабилизируются.

При числе импульсов 750—900, благодаря меньшему промежутку времени между импульсами, капельки, деформированные в течение одного импульса, не успевают восста-

тей НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карацухур), составляла 300, 99, НПУ „Азизбековнефть“—304, 102 и НПУ „Карадагнефть“—298 и 95.

При изучении влияния дисперсности на процесс обессоливания та-кая небольшая разница в степени дисперсности для различных нефтей не будет иметь существенного значения.

Создание искусственной эмульсии с диаметром капелек воды меньше 95  $\mu$  (т. е. 30—50  $\mu$  и т. д.) не представлялось возможным, поскольку сразу получаются эмульсии с высокой дисперсностью. Установить степень дисперсности такой эмульсии не представлялось возможным из-за отсутствия соответствующей микрометрической сетки.

Опыты проводились с нефтями НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карацухур), „Азизбековнефть“ и „Карадагнефть“ при следующих данных: градиент—25 кВ/см, температура нагрева эмульсии 60°C, частота-импульсов—40, время воздействия электрического поля—15 сек., содержания промыточной воды—15%, при содержании в исходных нефтях солей—167; 383 и 276 мг/л, воды—1,6; 2,2 и 1,8%.

Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

| № опыта | Откуда взята нефть                  | Содержание воды, % |                             | Содержание солей, мг/л |             | Степень обессоливания, % |
|---------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|-------------|--------------------------|
|         |                                     | после опыта        | после термической обработки | до опыта               | после опыта |                          |
| 1       | НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карацухур) | 0,78               | 3,5                         | 167                    | 18          | 89                       |
| 2       |                                     | 1,2                | 6,3                         | 167                    | 8,2         | 95                       |
| 3       |                                     | 2,3                | 14                          | 167                    | 16,5        | 90                       |
| 4       | НПУ „Азизбековнефть“                | 0,67               | 4,7                         | 383                    | 31          | 91,9                     |
| 5       |                                     | 0,74               | 6                           | 383                    | 12          | 97                       |
| 6       |                                     | 1,27               | 13,5                        | 383                    | 25          | 93,5                     |
| 7       | НПУ „Карадагнефть“                  | 0,4                | 3                           | 276                    | 22          | 92                       |
| 8       |                                     | 0,56               | 5                           | 276                    | 10,38       | 96                       |
| 9       |                                     | 1                  | 11,7                        | 276                    | 20,3        | 92,6                     |

Исследование при дисперсности 300  $\mu$  показало, что после часового отстоя деэмульсии для нефти НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карацухур) остаточное содержание солей составило 18 мг/л (89%), остаточное содержание воды—0,78% (остаточное содержание воды после термической обработки, т. е. после часового отстоя при температуре 70°, составляет 3,5%, опыт 1); при дисперсности 304  $\mu$  для нефти НПУ „Азизбековнефть“ соответственно были получены величины 31 мг/л (91,9%) и 0,67% (остаточное содержание воды после термической обработки—4,7%, опыт 4); при дисперсности 298  $\mu$  для нефти НПУ „Карадагнефть“—22 мг/л (92%) и 0,4% (остаточное содержание воды после термической обработки—3%, опыт 7).

При дисперсности 99  $\mu$  для нефти НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карацухур) остаточное содержание солей составило 8,2 мг/л (95%) и воды—1,2% (остаточное содержание воды после термической обработки—6,3%, опыт 2); при дисперсности 102  $\mu$  для нефти НПУ „Азиз-



бековнефть"—соответственно 12 мг/л (97%) и 0,74% (остаточное содержание воды после термической обработки—6%, опыт 5); при дисперсности 95 м для нефти НПУ „Карадагнефть"—10,38 мг/л (96%) и 0,56% (остаточное содержание воды после термической обработки—5%, опыт 8).

При высокой дисперсности были получены следующие результаты: для нефти НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карачухур) остаточное содержание солей—16,5 мг/л (90%), воды—2,3% (остаточное содержание воды после термической обработки—14%, опыт 3); для нефти НПУ „Азизбековнефть“—соответственно 25 мг/л (93,5%) и 1,27% (остаточное содержание воды после термической обработки—13,5%, опыт 6); для нефти НПУ „Карадагнефть“—20,3 мг/л (92,6%) и 1% (остаточное содержание воды после термической обработки—11,7%, опыт 9).

Из полученных данных следует, что процесс обессоливания протекает более эффективно при степени дисперсности, характеризующейся диаметрами капелек порядка 100 м.

Процесс обессоливания при размерах дисперсных капелек воды около 300 м ухудшается, несмотря на то, что содержание воды при этом доводится до минимального значения. Это объясняется меньшей поверхностью соприкосновения промывочной воды с нефтью, что ухудшает вымывание находящихся в нефти солей. Теоретически при высокой дисперсности можно было бы ожидать лучшие результаты обессоливания нефти. Однако, ввиду образования при высокой дисперсности стойкой эмульсии, процесс обезвоживания затрудняется, что влияет отрицательно на процесс обессоливания.

Влияние конфигурации электрического поля. Исследование проводилось в дегидраторе с плоскими электродами—равномерное поле и в дегидраторе с коаксиальными цилиндрическими электродами—неравномерное радиальное поле.

Опыты проводились над высокодисперсными искусственными эмульсиями, созданными из нефтей НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карачухур), „Сталиннефть“ и „Карадагнефть“ при разных содержаниях воды и равных условиях: температура нагрева 55°С, время воздействия электрического поля—15 сек., частота импульсов—20.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

| № опыта | Откуда взята нефть                                         | Количество воды, %   |                         |                    |                  |
|---------|------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|------------------|
|         |                                                            | в искусств. эмульсии | после термич. обработки | после опыта        |                  |
|         |                                                            |                      |                         | неравномерное поле | равномерное поле |
| 1       | НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карачухур) с содержанием воды, 3% | 8                    | 6                       | 3,4                | 7,48             |
| 2       |                                                            | 18,2                 | 12,2                    | 1,7                | 4,2              |
| 3       |                                                            | 28                   | 19                      | 3,2                | 6,5              |
| 2       | НПУ „Сталиннефть“ с содержанием воды 3,4%                  | 8,4                  | 7,3                     | 4,3                | 6,4              |
| 3       |                                                            | 18,4                 | 14                      | 1,95               | 4,86             |
| 4       |                                                            | 28,4                 | 21                      | 3,7                | 6,72             |
| 7       | НПУ „Карадагнефть“ с содержанием воды 4%                   | 9                    | 8                       | 4,9                | 7,1              |
| 8       |                                                            | 19                   | 15,7                    | 2,1                | 5,5              |
| 9       |                                                            | 29                   | 23                      | 4,8                | 7,9              |

В эмульсии из нефти НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карачухур) с содержанием воды 18%, при градиенте электрического поля 15,5 кв/см, в дегидраторе с неравномерным полем остаточное содержание воды составляло 1,7%, в дегидраторе с равномерным полем—4,2% (опыт 2); при этих условиях для эмульсии с содержанием воды 28% количество остаточной воды соответственно было 3,2 и 6,5% (опыт 3).

Остаточное содержание воды в эмульсии, созданной из нефти НПУ „Сталиннефть“ с содержанием воды 18,4%, в неравномерном и равномерном полях составляло соответственно 1,95 и 4,86 (опыт 5), а при содержании воды 28,4%—соответственно 3,7 и 6,72% (опыт 6).

Остаточное содержание воды в эмульсии, созданной из нефти НПУ „Карадагнефть“ с содержанием воды 19%, в неравномерном и равномерном полях составляло соответственно 2,2 и 5,5% (опыт 8), а при содержании воды 29%—соответственно 4,8 и 7,9% (опыт 9). Аналогичные результаты получались и для других эмульсий.

Улучшение процесса коагуляции в дегидраторе с неравномерным полем можно объяснить тем, что дисперсные капельки воды, являющиеся полярной жидкостью, устремляются в зону с наибольшей напряженностью поля, что и способствует более интенсивной коагуляции. И, наконец, из проведенного исследования следует, как это было замечено ранее [1], что процесс обезвоживания протекает успешно при определенном содержании воды в эмульсии в пределах от 15 до 20%. Как при малом (до 10%), так и при большом содержании воды (свыше 25%) нефти кондиционных качеств не получают. Отсюда вытекает целесообразность увеличения содержания промывочной воды до 15—20%; в случае содержания воды свыше 25% необходим повторный процесс обезвоживания.

Влияние перемешивания эмульсии в электрическом поле. Процесс исследовался в цилиндрическом электродегидраторе с коаксиальными электродами. На внутреннем вращающемся электроде по всей его длине протянуты стержни для интенсивного перемешивания эмульсии в процессе воздействия электрического поля.

Результаты опытов сведены в табл. 4.

Из нефти НПУ „Орджоникидзенефть“ (Карачухур) с исходным содержанием воды 4,2% была создана искусственная эмульсия с содержанием воды 15%. Созданная высокодисперсная эмульсия при температуре нагрева 55°С подвергалась действию электрического поля с градиентом 15 кв/см, при 20 импульсах в секунду, времени воздействия электрического поля в пределах 5—50 сек.

Отстой деэмульсии проводился при температуре нагрева 70°С, анализы проводились через 0,5, 1 и 1,5 часа.

При воздействии электрического поля в течение 5 сек., после получасового отстоя деэмульсии остаточное содержание воды и солей при статическом состоянии эмульсии и процессе перемешивания соответственно составляли 11,8%, 284 мг/л (20%) и 7,8%, 188 мг/л (47%, опыт 1); после часового отстоя соответственно получено 10,5%, 256 мг/л (28%) и 7,4%, 179 мг/л (49,6%, опыт 7); после полуторачасового отстоя—10,2%, 246 мг/л (30,7%) и 6,4%, 154 мг/л (56,6%, опыт 13).

В тех же условиях, но при времени воздействия электрического поля в 30 сек., после получасового отстоя остаточное содержание воды и солей при статическом состоянии эмульсии и перемешивании соответственно составляли: 7,8%, 188 мг/л (47%) и 4%, 96,5 мг/л (73%, опыт 4); после часового отстоя—5,8%, 139 мг/л (61%) и 2,6%,



Таблица 4

| № опыта | Время воздействия эл. поля, сек. | Содержание воды, % |                   |                    | Содержание солей, мг/л |                   |                    | Степень обессоливания, % |                      |
|---------|----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|
|         |                                  | после термич. обр. | после опыта       |                    | до опыта               | после опыта       |                    | в статич. состоянии      | в динамич. состоянии |
|         |                                  |                    | статич. состояние | динамич. состояние |                        | статич. состояние | динамич. состояние |                          |                      |
| 1       | 5                                | 17,5               | 11,8              | 7,8                | 355                    | 284               | 188                | 20                       | 47                   |
| 2       | 10                               | 17,5               | 8                 | 4,8                | "                      | 192               | 116                | 46                       | 67,4                 |
| 3       | 20                               | 17,5               | 7,9               | 4,2                | "                      | 190               | 101                | 46,5                     | 71,2                 |
| 4       | 30                               | 17,5               | 7,8               | 4                  | "                      | 188               | 96,5               | 47                       | 73                   |
| 5       | 40                               | 17,5               | 7,6               | 3,22               | "                      | 183               | 78                 | 48,5                     | 78                   |
| 6       | 50                               | 17,5               | 5,8               | 2,84               | "                      | 140               | 68,5               | 60,5                     | 80                   |
| 7       | 5                                | 17,5               | 10,6              | 7,4                | "                      | 256               | 179                | 28                       | 49,6                 |
| 8       | 10                               | 17,5               | 6                 | 4,4                | "                      | 145               | 106                | 59,2                     | 70,1                 |
| 9       | 20                               | 17,5               | 6                 | 2,8                | "                      | 145               | 67,2               | 59,2                     | 81                   |
| 10      | 30                               | 17,5               | 5,8               | 2,6                | "                      | 139               | 62,5               | 61                       | 82,4                 |
| 11      | 40                               | 17,5               | 5,8               | 2,4                | "                      | 139               | 58                 | 61                       | 83,5                 |
| 12      | 50                               | 17,5               | 5,5               | 2                  | "                      | 132               | 49                 | 63                       | 86,2                 |
| 13      | 5                                | 17,5               | 10,2              | 6,4                | "                      | 246               | 154                | 30,7                     | 5,6                  |
| 14      | 10                               | 17,5               | 6,3               | 3,6                | "                      | 153               | 87                 | 57                       | 75                   |
| 15      | 20                               | 17,5               | 5,7               | 1,68               | "                      | 137               | 40,5               | 61,5                     | 88,6                 |
| 16      | 30                               | 17,5               | 5,6               | 1,6                | "                      | 135               | 38,6               | 62,2                     | 89                   |
| 17      | 40                               | 17,5               | 5,5               | 1,48               | "                      | 132,6             | 35,7               | 62,6                     | 90                   |
| 18      | 50                               | 17,5               | 5,45              | 1,4                | "                      | 131,4             | 34                 | 63                       | 90,4                 |

62,5 мг/л (82,4%, опыт 10); после полуторачасового отстоя—5,6% 135 мг/л (62,2 %) и 1,6 % 38,6 мг/л (89%, опыт 16).

Из приведенных результатов следует, что процесс обезвоживания и обессоливания при перемешивании эмульсии улучшается.

Таким образом, на процесс обезвоживания положительное влияние оказывают перемешивание эмульсии в электрическом поле и продолжительность отстоя деэмульсии (опыты 5, 11 и 17); время же отстоя деэмульсии, полученной при статическом состоянии, не оказывает практического влияния после часового отстоя.

Кривые рис. 2 иллюстрируют зависимость количества остаточных воды и солей от времени воздействия электрического поля в процессе обезвоживания и обессоливания нефти в статическом состоянии и при перемешивании (в динамическом состоянии), после полуторачасового отстоя деэмульсии при температуре 70° С.

Как видно из полученных результатов при статическом состоянии эмульсии, интенсивная коагуляция происходит в течение 10 сек; дальнейшее воздействие поля на процесс обезвоживания заметного влияния не оказывает, так как интенсивная коагуляция происходит в зоне, прилегающей к внутреннему электроду. При перемешивании эмульсии обезвоживание и обессоливание нефти протекает интенсивно в пределах времени до 20 сек., при этом после полуторачасового отстоя достигается кондиция. При дальнейшем воздействии электрического поля процесс коагуляции резко замедляется.

Интенсивная коагуляция дисперсных капелек при более длительном времени воздействия электрического поля при перемешивании эмульсии объясняется постепенным прохождением всей массы эмульсии через пространство с повышенным градиентом.

Не исключено, что в процессе перемешивания также происходит механическое воздействие на эмульсию, при котором соударение дисперсных капелек облегчает их коагуляцию.

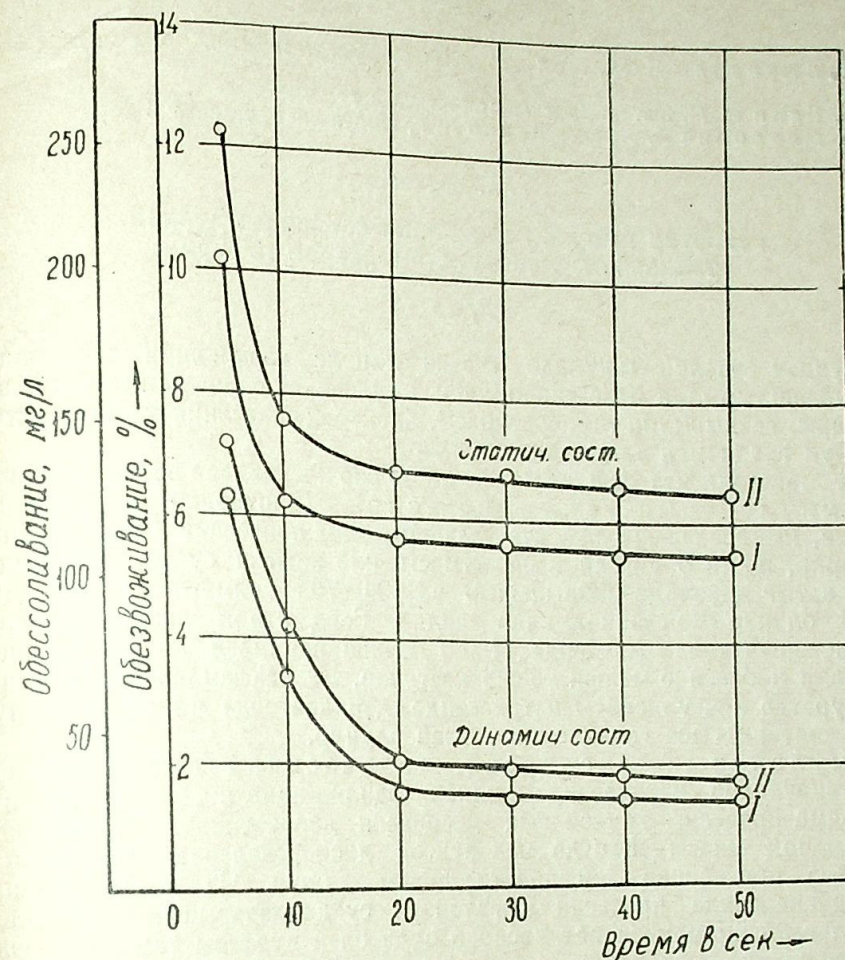


Рис. 2

Кривые: I—обезвоживание  
II—обессоливание

Таким образом, перемешивание эмульсии при воздействии на нее электрического поля резко улучшает процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, что представляет значительный практический интерес.

### Выводы

1. Для эффективного обессоливания нефти в поле импульсного напряжения оптимальным числом импульсов является 600—700.
2. Обессоливание нефти в поле импульсного напряжения успешно происходит при дисперсности эмульсии порядка 100 м.
3. В поле импульсного напряжения интенсивная коагуляция эмульсии происходит в дегидрататоре с неравномерным полем.



4. При перемешивании эмульсии в поле импульсного напряжения процессы обезвоживания и обессоливания значительно улучшаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джуварлы Ч. М., Меликова Т. А. „Энергетический бюллетень“, № 4 1954.
2. Длин А. М. Математическая статистика в технике, 1949.
3. Меерович Л. А., Земченко Л. Г. Импульсная техника, 1954.

Т. А. Мэликова

### Нефтин импульс кэркинлийи саһәсиндә дуздан тәмизләнмәсинә бә'зи амилләрин тә'сири

#### ХУЛАСӘ

Бундан әввәлки мәгаләдә нефтин импульс кэркинлийи саһәсиндә дузсузлашдырылма просесиндә сүн'и эмулсия суюнун кейфийәти вә мигдары, газдырылма температурасы, электрик саһәсинин тә'сир вахты вә онун градиенги тәдгиг әдилмишдир.

Бу мәгаләдә исә башга амилләрин тә'сир нәтичәләри верилмишдир. Импульсларын сайынын тә'сири. Тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, импульсларын сайы дузсузлашдырылма просесинә бөйүк тә'сир көстәрир, йә'ни онун сайынын артмасы илә нефтин сусузлашдырылмасы артыг дәрәчәдә яхшылашыр вә 600—700 гиймәтиндә нефтдән тәләб олунан кейфийәт әлдә әдилир. Гейд этмәк ләзымдыр ки, импульсларын күлли мигдарда (1500) дәйишдирилмәси дә дузсузлашдырылма просесинә мәнфи тә'сир көстәрир. Бу исә дамлаларын интенсив сурәтдә коагулясиясы нәтичәсиндә деһидраторда чөкмүш дузлу суюн дөврәни ғыса гапамасы илә изаһ олунур.

Эмулсиянын дисперсия дәрәчәсинин тә'сири. Бир чох тәчрүбәләр нәтичәсиндә ашкар әдилмишдир ки, нефтин дузсузлашма просеси, эмулсиянын дисперсия дәрәчәсиндән асылыдыр.

Һәм чох ашағы, һәм дә чох йүксәк дисперсияларда дузсузлашдырылма просесинин кейфийәти ашағы дүшүр. Чох ашағы дәрәчәли дисперсияда просесин эәифләмәси су дамлаларынын нефт илә сых әлагәйә кирмәмәси нәтичәсиндә онда олан дузлары тамамилә юя билмәмәси илә изаһ олунур.

Нефтин дузсузлашма кейфийәтинин чох йүксәк дәрәчәли дисперсияда хараблашмасы алыннан сүн'и эмулсиянын чох давамлы олмасы нәтичәсиндә онун электрик саһәсиндә сусузлашма просесинин эәиф кетмәсилә изаһ олунур.

Беләликлә, яхшы дузсузлашма просеси дамлаларын диаметринин 100 микрон һәдләриндә олдуғу заман мүшаһидә әдилир.

Электрик саһәсинин конфигурациясынын тә'сирини мүәййән этмәк үчүн просес мүнәзәм вә радиал саһәли декидраторларда тәдгиг әдилмишдир.

Тәчрүбәләрин нәтичәси көстәрмишдир ки, коагулясия просеси мүнәзәм электрик саһәсиндә радиал саһәйә нисбәтән дис кедир. Радиал саһәдә просесин яхшылашмасы поляр мәе олан су дамлаларынын саһә кэркинлийинин максимум гиймәтинин һиссәсинә чәһд этмәси вә орада интенсив коагулясия кетмәсилә изаһ олунур.

Эмулсиянын электрик саһәсиндә гарышдырылмасынын тә'сири. Эмулсиянын гарышдырылмасы цилиндрик декидраторда дахили электродун фырландырылмасы илә әлдә әдилир.

Тәчрүбәләр эмулсиянын статик вәзийәтиндә вә онун гары дү-  
рылдығы шәрайтдә апарылмышдыр. Эмулсиянын гарышдырылмасы  
нәтичәсиндә, сусузлашдырылма вә дузсузлашдырылма просесләрини  
яхшылашдырмасы ашкар әдилмишдир.

Эмулсиянын гарышдырылмасынын просеси яхшылашдырмасы бу  
заман бүтүн эмулсиянын тәдричән саһәнин максимум градиентли  
һиссәсиндән кетмәсилә изаһ әдилир.

Бундан әләвә эмулсиянын һәрәкәти заманы механики гүввәнин  
дамлалара тә'сири нәтичәсиндә онларын коагулясиясы асанлашыр.