

**ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

**HERALD
OF THE KAZAKH-BRITISH TECHNICAL
UNIVERSITY**

**ВЕСТНИК
КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Volume 19, Issue 3
July-September 2022

**ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

**HERALD
OF THE KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY**

**ВЕСТНИК
КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Алматы

№ 3 (62)

2022

Главный редактор – **Кулпешов Б.Ш.**

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

**Акжало́ва А.Ж., Асилбеков Б.К., Ахметжанов А.Ж., Баженов Н.А.,
Байжанов Б.С., Бейсенханов Н.Б., Бисембаев А.С., Буркитбаев М.М.,
Зазыбин А.Г., Ивахненко А.П., Исахов А.А., Исмаилов А.А.,
Kang Wanli, Кожобеков С.С., Колесников А.В., Коробкин В.В.,
Курбатов А.П., Молдабаева Г.Ж., Нусупов К.Х., Пак А.А., Сарсенбекулы Б.,
Судоплатов С.В., Тургазинов И.К., Умаров Ф.Ф., Шамои П.С.**

Издание зарегистрировано Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Свидетельство о постановке на учет СМИ № 9757 – Ж от 03.12.2008 г.

Журнал зарегистрирован в Международном центре по регистрации сериальных изданий ISSN
(ЮНЕСКО, г. Париж, Франция)

Подписной индекс – 74206

Издается с 2004 года. Выходит 4 раза в год.

УЧРЕДИТЕЛЬ

Казахстанско-Британский технический университет

ISSN 1998-6688

© Казахстанско-Британский
технический университет, 2022

МАЗМҰНЫ

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР

Елдес М.А., Балгимбаева У.А., Эль-Сайед Н.А., Сулейменов Э.Н., Шарипов Р.Х. Сілтілердің судағы ерітінділеріндегі металдарды ерітуіне тұрақты емес электр тогының әсері.....	6
Макашева Д. Атырау МӨЗ АВТ-3 және АТ-2 мұнайды бастапқы өңдеу қондырғыларын модельдеу және оңтайландыру.....	15
Мамедова М.Р., Орынбасар А.Б., Алимжанова М.Б. Түпнұсқалығын анықтау мақсатында қатты фазалы микроэкстракция әдісімен қарақұмық балының биомаркерлерін анықтау.....	23
Одинцов Д.С., Суворов А.С., Естемесов З.А., Барвинов А.В. Ақ портландцементтің химия және техникалық қасиеттері.....	33
Тұрсынбек С.Е., Рафикова Х.С., Әкімбек А.Ө., Қамшыгер Е., Джамалова Г.А., Науканова М.Н. UWAVE-2000 тиімді микротолқын әдісімен өсімдіктердің өсуін реттейтін белсенділігі бар қосылыс -N, N-диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамоний хлоридін синтездеу.....	45

МАТЕМАТИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР

Мархабатов Н.Д., Судоплатов С.В. Тұрақты графтардың үйірлері үшін рангілер теориясы.....	54
--	----

МҰНАЙ ГАЗ ИНЖЕНЕРИЯСЫ ЖӘНЕ ГЕОЛОГИЯ

Есиркеев Ә.М., Телеев Г. Ю. Мұнай-газ қабаты шекарасында көлденең-көлбеу ұңғымаларды орналастыру тиімділігінің ТЭН әдістемесі. Ембімұнайгаз АҚ-ның табысты тәжірибесі талданды.....	60
---	----

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Елдес М.А., Балгимбаева У.А., Эль-Сайед Н.А., Сулейменов Э.Н., Шарипов Р.Х. Влияние нестационарного электрического тока на растворение металлов в водных растворах щелочей.....	6
Макашева Д. Моделирование и оптимизация установок первичной переработки нефти АВТ-3 и АТ-2 на Атырауском НПЗ.....	15
Мамедова М.Р., Орынбасар А.Б., Алимжанова М.Б. Определение биомаркеров гречишного меда методом твердофазной микроэкстракции с целью установления подлинности.....	23
Одинцов Д.С., Суворов А.С., Естемесов З.А., Барвинов А.В. Химико-технические свойства белого портландцемента.....	33
Турсынбек С.Е., Рафикова Х.С., Акимбек А.О., Камшыгер Е., Джамалова Г.А., Науканова М.Н. UWAVE-2000 как эффективное оборудование для осуществления синтеза с помощью микроволн N, N-диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамония хлорида – соединения с ростстимулирующей активностью.....	45

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Мархабатов Н.Д., Судоплатов С.В. Ранги для семейств теорий регулярных графов.....	54
---	----

НЕФТЕГАЗОВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ И ГЕОЛОГИЯ

Есиркеев А. М., Телеев Г.Ю. Методика ТЭО эффективности размещения горизонтально-наклонных скважин в границах нефтегазового пласта. Проанализирован успешный опыт АО «Эмбаунайгаз».....	60
--	----

CONTENTS

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL SCIENCES

Eldes M.A., Balgimbaeva U.A., El-Sayed N., Suleimenov E.N., Sharipov R.Kh. Influence of non-stationary electric current on dissolution of metals in aqueous solutions of alkali.....	6
Makasheva D. Modeling and optimization of AVT-3 and AT-2 crude oil distillation units at Atyrau refinery.....	15
Mamedova M.R., Orynbassar A.B., Alimzhanova M.B. Determination of biomarkers of buckwheat honey by solid-phase microextraction in order to establish authenticity.....	23
Odintsov D.S., Suvorov A.S., Yestemesov Z.A., Barvinov A.V. Technical and chemistry properties of white portland cement.....	33
Tursynbek S.Ye., Rafikova Kh.S., Akimbek A.O., Kamshyger Ye., Jamalova G.A., Naukanova M.N. UWAVE-2000 as an effective equipment for the microwave assisted synthesis of N, N-diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride – a compound with plant growth regulating activity.....	45

MATHEMATICAL SCIENCES-

Markhabatov N.D., Sudoplatov S.V. Ranks for families of regular graph theories.....	54
---	----

OIL AND GAS ENGINEERING, GEOLOGY

Yessirkeyev A. M., Teleev G.Yu. Methods of feasibility study of efficiency of well placement of horizontal directional wells within oil and gas reservoir bed boundaries. Jsc embamunaigas success experience were taken for analysis.....	60
--	----

ГРНТИ: 53.03.15

УДК: 544.6

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-6-14>

Елдес М.А.*¹, Балгимбаева У.А.¹, Эль-Сайед Н.А.¹, Сулейменов Э.Н.¹, Шарипов Р.Х.¹.

¹Казахстанско-Британский технический университет

050000, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: m_eldes@kbtu.kz

ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Аннотация. Нестационарные воздействия могут быть широко использованы в качестве интенсифицирующего фактора при технологических процессах и в качестве инструмента исследований химических систем. Исследования энергетических воздействий на структурные преобразования в жидких системах могут дать возможность существенно интенсифицировать многие химико-металлургические процессы. Нами исследовалась растворимость алюминия, железа и молибдена в щелочных растворах под влиянием переменного электрического тока. Использовалась двухэлектродная ячейка. Электроды изготавливались из растворяемого металла. Частота электрического тока изменялась от 20 до 200 000 Гц. В процессе растворения алюминия в щелочном растворе при одинаковой частоте тока и концентрации щелочи потеря массы образца алюминия возрастает с увеличением силы тока до 0,042–0,044 г. Дальнейшее увеличение силы тока практически блокирует растворение алюминия – изменение массы составило 0,005–0,007 г Al. Увеличение концентрации щелочи до 5,7% КОН значительно уменьшает растворение алюминия, потеря массы – 0,009 г. Вся поверхность электродов после 6 ч растворения покрывается пленкой. Анализ фаз на поверхности алюминия показал, что пленка представляет собой фазу, основу которой составляет калий. Толщина калиевой пленки меняется в зависимости от глубины погружения электродов в раствор и от времени эксперимента. Структуру и состав соединений калия и алюминия установить не удалось.

Ключевые слова: электрический ток, щелочной раствор, частота тока, молибдат натрия, алюминиевый электрод.

Елдес М.А.*¹, Балгимбаева У.А.¹, Эль-Сайед Н.А.¹, Сулейменов Э.Н.¹, Шарипов Р.Х.¹.

Қазақстан-Британ техникалық университеті, 050000, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: m_eldes@kbtu.kz

СІЛТІЛЕРДІҢ СУДАҒЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ МЕТАЛДАРДЫ ЕРІТУІНЕ ТҰРАҚТЫ ЕМЕС ЭЛЕКТР ТОГЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аңдатпа. Стационарлы емес әсерлерді технологиялық процестерде интенсивтендіруші фактор ретінде және химиялық жүйелерді зерттеу құралы ретінде кеңінен қолдануға болады. Сұйық жүйелердегі құрылымдық өзгерістерге энергияның әсерін зерттеу көптеген химиялық және металлургиялық процестерді айтарлықтай қарқындалуға мүмкіндік береді. Айнымалы электр тогының әсерінен алюминий, темір және молибденнің сілтілі ерітінділерде ерігіштігін зерттедік. Екі электродты ұяшық пайдаланылды. Электродтар еріген металдан жасалған. Электр тогының жиілігі 20-дан 200 000 Гц-ке дейін өзгерді. Ток жиілігі мен сілтінің концентрациясы бірдей алюминийді сілтілі ерітіндіде еріту процесінде алюминий үлгісінің массалық жоғалуы ток күші 0,042–0,044 г дейін жоғарылаған сайын артады. Токтың одан әрі жоғарылауы алюминийдің еруін іс жүзінде блоктады – массаның өзгеруі Al 0,005–0,007 г құрады. Сілтілік концентрациясын 5,7% КОН-ға дейін арттыру алюминийдің еруін айтарлықтай төмендетеді, салмақ жоғалту 0,009 г құрайды. Электродтардың бүкіл беті 6

сағат ерігеннен кейін пленкамен жабылады. Алюминий бетіндегі фазаларды талдау пленка калий негізіндегі фаза екенін көрсетті. Калий қабықшасының қалыңдығы электродтардың ерітіндіге батыру тереңдігіне және тәжірибе уақытына байланысты өзгереді. Калий мен алюминий қосылыстарының құрылымы мен құрамын анықтау мүмкін болмады.

Тірек сөздер: электр тогы, сілтілі ерітінді, ток жиілігі, натрий молибдаты, алюминий электроды.

Eldes M.A.*¹, Balgimbaeva U.A.¹, El-Sayed N.¹, Suleimenov E.N.¹, Sharipov R.Kh.¹

Kazakh-British Technical University, 050000, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: m_eldes@kbtu.kz

INFLUENCE OF NON-STATIONARY ELECTRIC CURRENT ON DISSOLUTION OF METALS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKALI

Abstract. Non-stationary effects can be widely used as an intensifying factor in technological processes and as a tool for studying chemical systems. Studies of energy effects on structural transformations in liquid systems can make it possible to significantly intensify many chemical and metallurgical processes.

We have studied the solubility of aluminum, iron and molybdenum in alkaline solutions under the influence of alternating electric current. A two-electrode cell was used. The electrodes were made from dissolved metal. The frequency of the electric current varied from 20 to 200,000 Hz. In the process of dissolving aluminum in an alkaline solution at the same current frequency and alkali concentration, the mass loss of the aluminum sample increases with increasing current strength up to 0.042-0.044 g. A further increase of current practically blocks the dissolution of aluminum - the change in mass was 0.005-0.007 g of Al. Increasing the alkali concentration to 5.7% KOH significantly reduces the dissolution of aluminum, the weight loss is 0.009 g. The entire surface of the electrodes is covered with a film after 6 hours of dissolution. An analysis of the phases on the aluminum surface showed that the film is a phase based on potassium. The thickness of the potassium film varies depending on the depth of immersion of the electrodes in the solution and on the time of the experiment. The structure and composition of potassium and aluminum compounds could not be established.

Key words: electric current, alkaline solution, current frequency, sodium molybdate, aluminum electrode.

Введение

Большое количество исследований рассматривает электрохимическую обработку поверхностей металлов и сплавов в растворах электролитов. Сущность метода заключается в придании определенной формы либо характера поверхностного слоя покрытия. В целом электрохимическая обработка помогла решить множество проблем в промышленности, и на данный момент ставится вопрос увеличения точности данного вида обработки. Одним из наиболее перспективных методов улучшения точности является электрохимическая обработка импульсами тока. Таким образом, особое внимание уделяется электрохимической обработке с применением нестационарных импульсных токов [1]. Электрохимическая обработка представляет собой процесс очистки поверхности металлов в растворах электролитов при определенной концентрации и при использовании высокочастотных электрических импульсов. Как результат, местоположение процесса электрохимической обработки вероятно определить переносом ионов.

М. Фарадей [6] оценивает все проявления электричества абсолютно одинаковыми вне зависимости от источника их получения. Источники получения, в свою очередь, могут быть разными: механические, химические, световые, тепловые, физиологические и магнитные. Исходя из данного утверждения, следует говорить об эквивалентности передачи энергии теплом, светом и другими факторами, в результате которой появляется электричество.

Основные положения

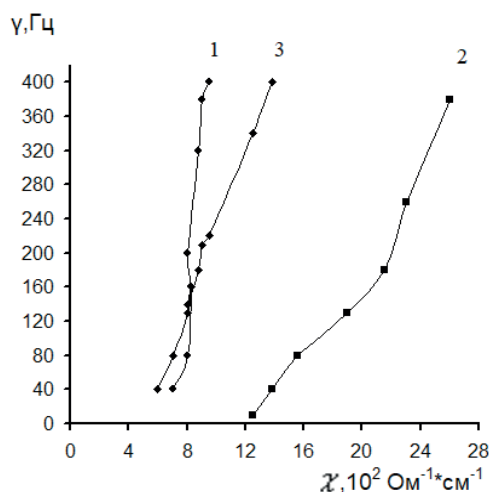
Известно, что электричество, тепло, работа и свет передают энергию посредством

материальных субстанций, то есть электроном, «теплотроном» [7–11], фотоном и «рабочими телами» [12] соответственно. Следовательно, элементарные частицы, передающие движение к структурным элементам другой системы, согласно закону сохранения количества движения, проявляются в различных видоизменениях. Иными словами, данное положение пересматривает механизм реализации процессов между материальными объектами. Учет этих положений и основы физико-химических характеристик, определяющие количественно-качественные свойства материалов, откроют возможность управления составом и свойством материалов, необходимых в соответствующих областях экономики. Это требует углубленного изучения зависимости микро-, макросвойств веществ от размера его составляющих структурных частей как взаимосвязанного единого материального объекта. Отдельное рассмотрение структурных частей, не учитывая их взаимодействия, приводит к ухудшению действительности макроскопического образования. Кроме того, понятие о дискретной природе электрического тока позволяет использовать комбинацию параметров электрического тока для организации необычных химических реакций. Учитывая, что нестационарный электрический ток широко используется для исследования химических систем и усиливающего фактора при реакциях, данное воздействие использовалось в щелочных растворах. В настоящей работе изучено электрохимическое растворение цветных металлов под действием нестационарного электрического тока в присутствии щелочных растворов. Исследования энергетических воздействий на химические системы могут значительно улучшить множество химико-металлургических процессов. Было установлено, что применяемая лабораторная ячейка не позволяет определить влияние формы электрического сигнала на эффективность реакции на границе железо/щелочной раствор для нерастворимого в щелочи металла (железа). Эксперименты в этом направлении проводились на металлах, которые образуют растворимые в щелочи соединения. Данными металлами в исследовании были алюминий и молибден.

Материалы и методы

Очищенные алюминиевые электроды в виде металлической проволоки диаметром 2,5 мм погружали в раствор щелочи в следующих концентрациях: 1,46; 3,58 и 5,7% КОН (по данным химического анализа). Интенсивность тока в электрохимической ячейке контролировалась через контактные сопротивления (1, 11, 50 Ом) при постоянном приложенном напряжении.

Также было установлено, что электрохимическое растворение алюминиевых электродов начиналось сразу после их погружения в раствор КОН при концентрации = 3,58% ($R = 50$ Ом, $h = 50$ Гц). Снижение сопротивления до 11 Ом привело к тому, что по завершении эксперимента потери массы образца увеличились до 0,042–0,044 г. Дальнейшее снижение сопротивления до 1 Ом (то есть увеличение интенсивности тока) существенно подавляет растворение электрода, когда изменения массы достигают 0,005–0,007 г Al. Увеличение концентрации щелочи до 5,7% КОН при всех рассмотренных сопротивлениях не привело к желаемому результату:

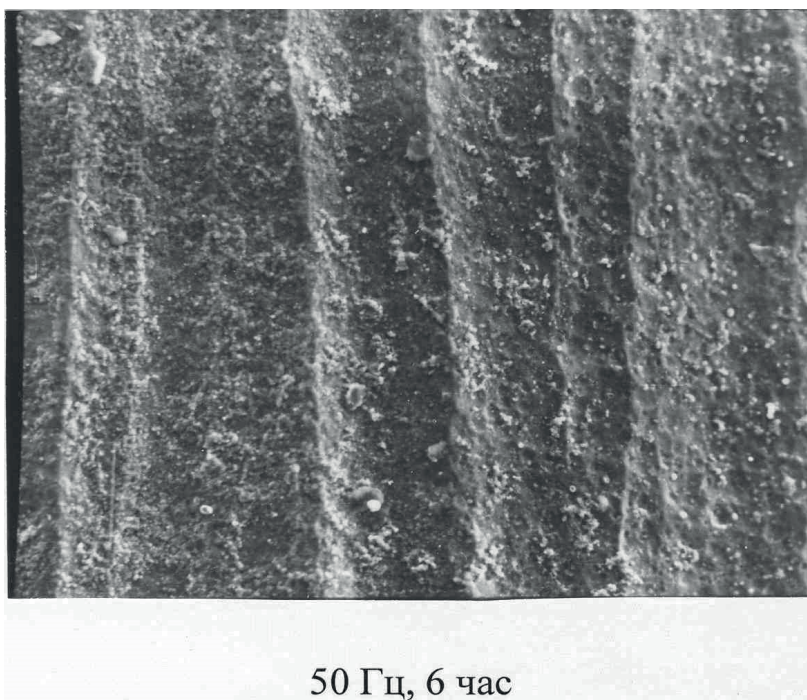


1–25 °C, 2–40 °C, 3–75 °C

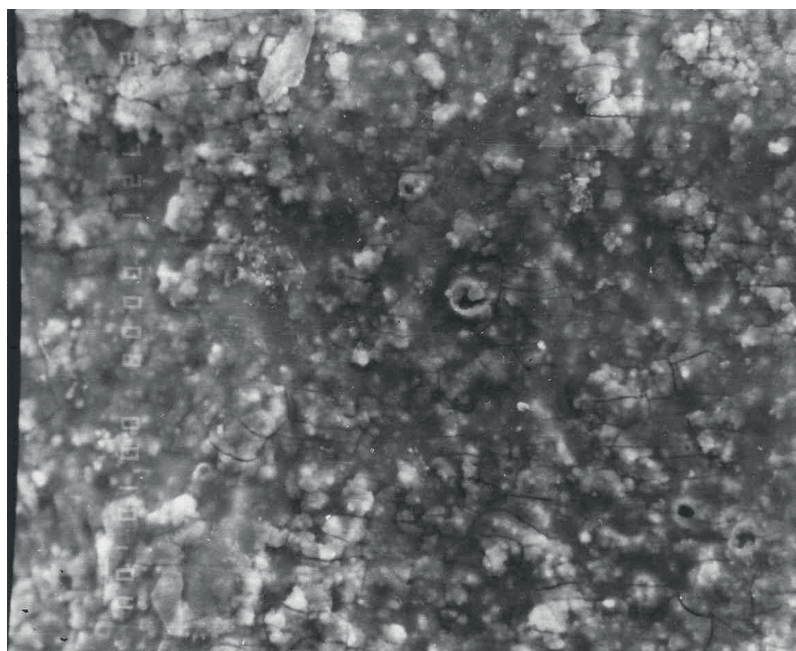
Рисунок 1 – Зависимость электропроводности алюминатного раствора от частоты тока при различной температуре ($\text{Na}_2\text{O} - 269,3$ г/л; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 269,0$ г/л)

На рисунке 1 (стр. 8.) представлена зависимость электропроводности алюминатного раствора от частоты тока при температуре 25, 40 и 75 °С (соответственно кривая 1, 2 и 3). Очевидно, что изменение частоты электрического тока приводит к неоднозначному изменению физико-технических характеристик раствора, что требует установления оптимальных параметров растворения для каждого отдельного случая. В целом следует отметить, что значения электропроводности алюминатного раствора увеличиваются с возрастанием частоты тока.

Ниже представлена фотография (рисунок 2) поверхности алюминиевого электрода после растворения алюминия в щелочном растворе.



(а) Увеличение 200X



(б) Увеличение 720X

Рисунок 2 – Тонкие черные линии границы растрескивания металла

Вверху изображение (а) (рис. 1, стр. 9.) поверхности электрода при увеличении 200X. Ниже снимок (б) (рис. 1, стр. 9.), выполненный на электронном микроскопе при увеличении 720X. Можно увидеть, что на поверхности металла видны растрескивания, что говорит о процессе питтинговой коррозии. Вероятно, электрический ток определенных параметров может вызвать растворение отдельных участков в структуре металла более эффективно, чем растворение основной массы металла.

Проведено исследование влияния формы электрического сигнала на поведение раствора молибдата натрия. На рисунке 3 приведена форма электрического сигнала, который использовался для измерений. Величина импульса тока – 1 нс.

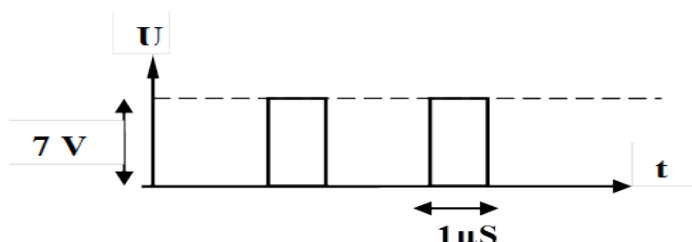


Рисунок 3 – Влияние формы электрического сигнала на поведение раствора молибдата натрия

Исследовалось растворение молибденовой проволоки химического состава, %: Мо 96,8; Cr 2,60; Fe 0,59 (рисунок 4).

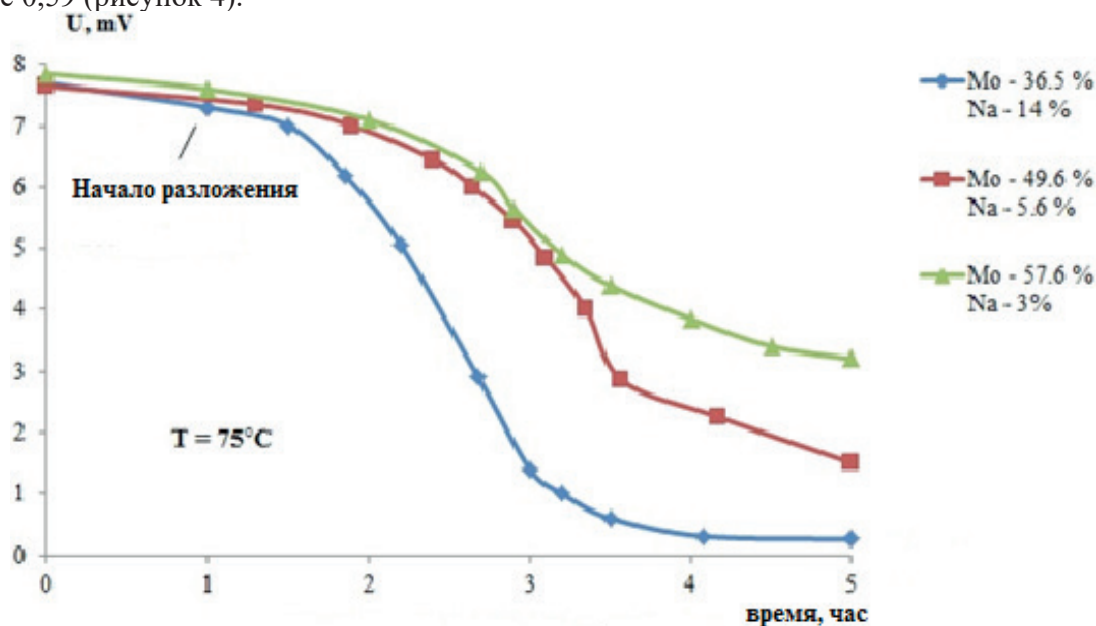


Рисунок 4 – Зависимость электропроводности раствора молибдата натрия от времени

Результаты и обсуждение

Растворение производилось в термостатированной ячейке в интервале температур 25–80 °С. Напряжение на электродах составляло 1,0–3,2 В. Сила тока составляла от 200 до 500 мА, скорость растворения росла пропорционально силе тока и составляла 0,5–4,3 мг/мин. Установлено:

- скорость растворения непропорциональна частоте тока, начинается при частоте 20 Гц и прекращается с увеличением частоты тока;
- при температуре 75 °С растворение останавливается при различных параметрах тока и концентрациях K_2O ;
- когда концентрация K_2O превышает 9%, растворение молибдена не происходит при всевозможных параметрах тока;
- при частотах, не совпадающих с частотами прекращения реакции, происходит активизация

реакции. В частности, для 90 мА это 20 Гц, 200 мА – 30 Гц, 360 мА – 55 Гц, 450 мА – 70 Гц и 500 мА – 90 Гц;

При частоте тока свыше 140 Гц растворение молибдена не начиналось при указанных значениях силы тока.

Как показано на графиках, приведенных на рисунке 4, указанная форма электрического сигнала приводит к декомпозиции растворов молибдата натрия в течение одного часа. При этом скорость разложения растворов находится в соответствии с концентрацией молибдена в щелочном растворе. Степень разложения раствора также зависит от концентрации молибдена. Чем меньше в растворе молибдена, тем выше степень разложения.

Ключевой проблемой современной физической химии остается установление принципа переноса электрического тока через жидкую систему. Более реалистичные взгляды на электроперенос в жидкости окажут решающее влияние на решение многих проблем, о которых говорилось ранее.

В ходе экспериментов было установлено, что для повышения эффективности воздействия электрического тока на систему металл/жидкость необходимо учитывать траекторию движения электронов в этой системе. Мы исходили из анализа взглядов М. Фарадея о влиянии электрического тока на химические реакции.

Заключение

Из вышеуказанного следует:

1. Растворимость металла в щелочном растворе под действием электрического тока зависит от способности металла образовывать соединения, которые могут растворяться в неорганическом водном растворе щелочи.
2. Частота электрического тока может неоднозначно влиять на растворимость металла в щелочном растворе при различной температуре.
3. Отдельные элементы микроструктуры металла могут растворяться в щелочи быстрее, чем основная масса металла (питтинговая коррозия), что может приводить к разрушению структуры металла.
4. Положение, высказанное в научно-технической литературе об измерении электропроводности с помощью электрического тока короткого импульса, лишь отчасти может соответствовать реальному значению электропроводности и не может определяться в качестве «истинной» электропроводности раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Митрофанов А.А. Физико-химические методы обработки в производстве турбинных двигателей / Под ред. Б.П. Саушкина. – М., 2002. – 656 с.
- 2 Володина Т.Ф., Звонкий В.Г., Зуев А.А., Магурян И.И., Редкозубова О.О., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Локализация анодного травления толстыми полимерными масками и состав поверхностных слоев при электрохимическом маркировании деталей из алюминиевых сплавов // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 2. – С. 4–10.
- 3 Рыбалко А.В. Разработка процессов ЭХРО микросекундными импульсами и оборудования для их реализации : Автореф. ...дис. докт. техн. наук. – Воронеж, 1997. – 32 с.
- 4 Галанин С.И. Электрохимическая обработка металлов и сплавов микросекундными импульсами тока. – Кострома: Изд-во КГТУ, 2001. – 118 с.
- 5 Зайцев В.А. Электрохимическая обработка деталей из WC-Co твердых сплавов биполярными импульсами тока микросекундного диапазона : Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Уфа, 2005. – 16 с.
- 6 Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1947. – Т.1. – 848 с.
- 7 Структурно-энергетическое состояние «химических индивидов» и причины протекания химических реакций // НиМ. – 2018. – № 7(59). – С.19–24.

8 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. The Essence of “Temperature” and its Relationship with Thermal state of the System // International Journal of Scientific Research in Science and Technology, 2017, vol.3, iss.2, pp.678–684.

9 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. Elementary Carrier of Thermal energy Derivation from the Classical equation of Thermodynamics // International Journal of Engineering and Technical Research (IJSETR), 2018, vol.8, iss. 2, pp. 65–68. ISSN N:2321-0869(0).

10 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbaeva A.B. The Influence of External Impact in Transfer of the Energy between Material Objects // International Journal of Scientific Research in Science and Technology, vol.2, iss.5, pp. 241–245. Print ISSN:2395-6011.

11 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbaeva A.B. The Nature and Mass of Elementary Particles of Heat Carriers // International Journal of Scientific Latest Research in Science and Technology, 2016, vol.5, iss.6, pp. 6–9. ISSN(Online) 2278-5299.

12 Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. – Т.2. – М.: Наука, 1990. – 591 с.

REFERENCES

1 Eliseev Yu.S., Krymov V.V., Mitrofanov A.A. (2002) Fiziko-khimicheskie metody obrabotki v proizvodstve turbinnykh dvigatelei. Eds. B.P. Saushkina. Moscow, 656 p.

2 Volodina T.F., Zvonkii V.G., Zuev A.A., Maguryan I.I., Redkozubova O.O., Yakhova E.A., Dikusar A.I. (2005) Lokalizatsiya anodnogo travleniya tolstymi polimernymi maskami i sostav poverkhnostnykh sloev pri elektrokhimicheskom markirovanii detalei iz alyuminiyevykh splavov. Elektronnaya obrabotka materialov, no 2, pp. 4–10.

3 Rybalko A.V. (1997) Razrabotka protsessov EKhRO mikrosekundnymi impul'sami i oborudovaniya dlya ikh realizatsii. Avtoref. ...dis. dokt. tekhn. nauk. Voronezh, 32 p.

4 Galanin S.I. (2001) Elektrokhimicheskaya obrabotka metallov i splavov mikrosekundnymi impul'sami toka. Kostroma, KGTU, 118 p.

5 Zaitsev V.A. (2005) Elektrokhimicheskaya obrabotka detalei iz WC-Co tverdykh splavov bipolyarnymi impul'sami toka mikrosekundnogo diapazona. Avtoref. dis. ...kand. tekhn. nauk. Ufa, 16 p.

6 Faradei M. (1947) Eksperimental'nye issledovaniya po elektrichestvu. Moscow, Akademija nauk SSSR, vol.1, 848 p.

7 Strukturno-energeticheskoe sostoyanie “khimicheskikh individov” i prichiny protekaniya khimicheskikh reaktsii. NiM (2018), no 7(59), pp. 19–24.

8 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. The Essence of “Temperature” and its Relationship with Thermal state of the System // International Journal of Scientific Research in Science and Technology, 2017, vol.3, iss.2, pp. 678–684.

9 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. Elementary Carrier of Thermal energy Derivation from the Classical equation of Thermodynamics // International Journal of Engineering and Technical Research (IJSETR), 2018, vol.8, iss. 2, pp. 65–68. ISSN N:2321-0869(0).

10 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbaeva A.B. The Influence of External Impact in Transfer of the Energy between Material Objects // International Journal of Scientific Research in Science and Technology, vol.2, iss.5, pp. 241–245. Print ISSN:2395-6011.

11 Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbaeva A.B.. The Nature and Mass of Elementary Particles of Heat Carriers // International Journal of Scientific Latest Research in Science and Technology, 2016, vol.5, iss.6, pp. 6–9. ISSN(Online) 2278-5299.

12 Sivukhin D.V. (1990) Obshchii kurs fiziki. Termodinamika i molekulyarnaya fizika. Moscow, Nauka, vol.2, 591 p.

Сведения об авторах

Елдес Медина Абджамикызы (автор для корреспонденции)

Магистр материаловедения, Казахстанско-Британский технический университет,
ул. Толе би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0002-7729-2959

E-mail: m_eldes@kbtu.kz

Балгимбаева Улпан Аманкосқызы

Магистр технических наук, координатор программ магистратуры и докторантуры Научно-образовательного центра материаловедения и проблем коррозии Казахстанско-Британского технического университета, ул. Толе би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0002- 6051-5538

E-mail: u.balgimbaeva@kbtu.kz

Негим Агтия Эль-Сайед

Доктор технических наук, профессор, Научно-образовательный центр материаловедения и проблем коррозии Казахстанско-Британского технического университета, ул. Толе би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0002-4370-8995

E-mail: a.negim@kbtu.kz

Сулейменов Эсен Нургалиевич

Доктор технических наук, главный научный сотрудник Научно-образовательного центра материаловедения и проблем коррозии Казахстанско-Британского технического университета, ул. Толе би, 59, 050000, Алматы Казахстан

ORCID ID: 0000-0002-6992-3028

E-mail: metallaim@mail.ru

Шарипов Рустам Хасанович

Магистр технических наук, руководитель, Научно-образовательный центр материаловедения и проблем коррозии Казахстанско-Британского технического университета, ул. Толе би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0003-1670-9914

E-mail: r.sharipov@kbtu.kz

Авторлар туралы мәліметтер

Елдес Медина Абджамиқызы (корреспонденция авторы)

Қазақстан-Британ техникалық университетінің материалтану магистрі, Төле би, 59, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-7729-2959

E-mail: m_eldes@kbtu.kz

Балгимбаева Улпан Аманкосқызы

Техника ғылымдарының магистрі, Материялтану және даттану мәселелері ғылыми-білім беру орталығының магистратура және докторантуралық бағдарламалар үйлестірушісі, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би, 59, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-6051-5538

E-mail: u.balgimbaeva@kbtu.kz

Негим Агтия Эль-Сайед

Техника ғылымдарының докторы, профессор, Материялтану және өрт мәселелері ғылыми-

білім беру орталығы, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би, 59, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-4370-8995

E-mail: a.negim@kbtu.kz

Сүлейменов Есен Нургалиевич

Техника ғылымдарының докторы, Материалтану және өрт мәселелері ғылыми-білім беру орталығының бас ғылыми қызметкері, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би, 59, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-6992-3028

E-mail: metallaim@mail.ru

Шарипов Рустам Хасанович

Техника ғылымдарының магистрі, Қазақстан-Британ техникалық университетінің Материалтану және өрт мәселелері ғылыми-білім беру орталығының жетекшісі, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би, 59, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0003-1670-9914

E-mail: r.sharipov@kbtu.kz

Information about authors

Eldes Medina Abdzhamikyzy (corresponding author)

Master of Materials science, Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-7729-2959

E-mail: m_eldes@kbtu.kz

Balgimbaeva Ulpan Amankoskyzy

Master of Science, Coordinator of Master and Doctoral programs of Scientific educational center of Materials science and corrosion problems, Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-6051-5538

E-mail: u.balgimbaeva@kbtu.kz

Negim Attia El-Sayed

PhD, Professor, Scientific educational center of Materials science and corrosion problems, Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-4370-8995

E-mail: a.negim@kbtu.kz

Suleimenov Esen Nurgalievich

Doctor of technical sciences, Chief researcher of Scientific educational center of Materials science and corrosion problems, Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-6992-3028

E-mail: metallaim@mail.ru

Sharipov Rustam Khasanovich

Master of technical sciences, Head of Scientific educational center of Materials science and corrosion problems, Kazakh-British Technical University, Tole bi st., 59, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0003-1670-9914

E-mail: r.sharipov@kbtu.kz

УДК 66.021.2.3.048

МРНТИ: 61.51.15

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-15-22>**Макашева Д.**

Казахстанско-Британский технический университет,
050000, г. Алматы, Казахстан
E-mail: d.makasheva@kmg.kz

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ АВТ-3 И АТ-2 НА АТЫРАУСКОМ НПЗ

Аннотация. В настоящей статье показаны практические примеры использования специализированного программного обеспечения Aspen Hysys для инженерных расчетов по оптимизации работы установок первичной переработки нефти АВТ-3 и АТ-2 Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Программа Aspen Hysys внедрена на Атырауском НПЗ впервые. Проведены расчеты по оптимизации узлов установок первичной переработки нефти АВТ-3 и АТ-2 Атырауского НПЗ с построением модели в Aspen Hysys. В результате расчетов выявлена возможность повышения эффективности работы установок, для подтверждения проведены опытные пробеги на установках. В ходе опытного пробега на установке АВТ-3 выявлено ограничение по регулированию температуры куба отпарной колонны, что влияет на стабилизацию начала кипения керосиновой фракции. В ходе опытного пробега на установке АТ-2 выявлено, что повышение расхода пара в основную колонну атмосферной перегонки нефти способствует снижению содержания светлых фракций в прямогонном мазуте, при этом увеличиваются выходы бензиновой и керосино-газойлевой фракций. Таким образом, показан положительный эффект применения программы Aspen Hysys на Атырауском НПЗ для оптимизации установок первичной перегонки нефти и выявления технологических ограничений.

Ключевые слова: Hysys, инженерное моделирование, установка атмосферной перегонки нефти, оптимизация

Макашева Д.

Қазақстан-Британ техникалық университеті
050000, Алматы қ., Қазақстан
E-mail: d.makasheva@kmg.kz

АТЫРАУ МӨЗ АВТ-3 ЖӘНЕ АТ-2 МҰНАЙДЫ БАСТАПҚЫ ӨНДЕУ ҚОНДЫРҒЫЛАРЫН МОДЕЛЬДЕУ ЖӘНЕ ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Аннотация. Мақалада Атырау мұнай өңдеу зауытының АВТ-3 және АТ-2 мұнайды бастапқы өңдеу қондырғыларының жұмысын оңтайландыру бойынша есептеулер үшін Aspen Hysys мамандандырылған бағдарламалық жасақтамасын пайдалану мысалдары көрсетілген. Aspen Hysys бағдарламасы Атырау МӨЗ-да алғаш рет енгізілді. Aspen Hysys бағдарламалық жасақтамасы әлемде технологиялық инженерлерді қолдаудың тиімді құралы ретінде кеңінен қолданылады. Aspen Hysys моделін құра отырып, Атырау МӨЗ АВТ-3 және АТ-2 мұнайды бастапқы өңдеу қондырғыларының тораптарын оңтайландыру бойынша есептеулер жүргізілді. Есептеулер нәтижесінде қондырғылар жұмысының тиімділігін арттыру мүмкіндігі анықталды, растау үшін қондырғыларда тәжірибелік қозғалыстар жүргізілді. Тәжірибелік жүріс барысында АВТ-3 қондырғысында булау бағанасы текшесінің температурасын реттеу бойынша шектеу анықталды. Бұл керосин фракциясының қайнау басталуының тұрақтануына әсер етеді. АТ-2 қондырғысындағы тәжірибелік жүріс барысында мұнайды атмосфералық айдаудың негізгі бағанына бу шығынының артуы тікелей айдайтын мазуттағы ақшыл фракциялар құрамының төмендеуіне ықпал етуі анықталды. Бұл ретте бензин және керосин-газойл фракциясының шығымы

ұлғаяды. Осылайша, мұнайды бастапқы айдау қондырғыларын оңтайландыру және технологиялық шектеулерді анықтау үшін Атырау МӨЗ-да Aspen Hysys бағдарламасын қолданудың оң әсері көрсетілген.

Тірек сөздер: Hysys, инженерлік модельдеу, атмосфералық мұнай айдау қондырғысы, оңтайландыру.

Makasheva D.

Kazakh-British Technical University
050000, Almaty, Kazakhstan
E-mail: d.makasheva@kmg.kz

MODELING AND OPTIMIZATION OF AVT-3 AND AT-2 CRUDE OIL DISTILLATION UNITS AT ATYRAU REFINERY

Abstract. The article shows examples of the use of Aspen Hysys software for optimization of the AVT-3 and AT-2 crude oil distillation units at Atyrau Oil Refinery. The Aspen Hysys software was implemented at the Atyrau Refinery for the first time. Calculations were carried out to optimize AVT-3 and AT-2 crude distillation units of the Atyrau refinery with the construction of a model in Aspen Hysys. As a result of the calculations, the possibility of improving the efficiency of individual parts of units was revealed, pilot runs on the units were carried out to confirm. During the pilot run on the AVT-3 unit, a restriction was revealed on regulating the temperature of the cube of the steam column, which affects the stabilization of the kerosene fraction beginning boiling point. During the pilot run at the AT-2 unit, it was revealed that an increase in steam consumption in the main atmospheric oil distillation column contributes to a decrease in the content of light fractions in straight-run fuel, while the yields of gasoline and kerosene-gasoil fractions increase. Thus, the positive effect of Aspen Hysys application at the Atyrau refinery for optimization of crude oil distillation units and identification of technological limitations is shown.

Key words: Hysys, engineering modeling, crude oil distillation unit, optimization

Введение

В настоящее время на казахстанских нефтеперерабатывающих заводах реализуются мероприятия по внедрению лучших мировых практик нефтеперерабатывающей отрасли. Среди таких – внедрение и использование специализированного программного обеспечения для инженерного моделирования Hysys, являющегося продуктом компании AspenTechnology. Hysys широко используется в мире как инструмент для инженеров-технологов. С учетом того, что производственные отрасли скорее придерживаются тенденции по максимизации использования имеющихся ресурсов для достижения максимальной прибыльности вместо крупномасштабного расширения, широкое применение в этом отношении получил подход по оптимизации ресурсов. Оптимизация является основным количественным инструментом при принятии решений в перерабатывающих отраслях. В последние годы значительный исследовательский интерес вызывает оптимизация работы установок атмосферной перегонки сырой нефти.

В Hysys можно смоделировать большое количество процессов переработки нефти и нефтехимии и проводить широкий спектр инженерных расчетов, направленных на оптимизацию работы технологических установок и повышение эффективности. Инженерные расчеты также используют для выявления «узких» мест технологических установок.

Основные положения

В 2021 г. на Атырауском нефтеперерабатывающем заводе (АНПЗ) впервые внедрено специализированное программное обеспечение Hysys (AspenTechnology) для инженерного моделирования технологических процессов. В Hysys были созданы инженерные модели первичных установок

переработки нефти, проведены расчеты по оптимизации работы установок. Разработка инженерных моделей установок проводилась в несколько этапов. Первый этап – сбор исходных данных (режим работы установок, выхода и качество продуктов, расход энергоресурсов, параметры колонн, параметры теплообменного оборудования), необходимых для моделирования в Hysys. Второй этап – разработка инженерной модели установки (отрисовка в Hysys, занесение фактических параметров, сведение модели). Третий этап – проверка адекватности разработанной инженерной модели.

Так как установки по первичной переработке нефти являются основными для любого нефтеперерабатывающего завода, разработка инженерных моделей началась именно с них. В технологической схеме АНПЗ есть две установки по первичной переработке нефти – АВТ-3 и АТ-2. Установка АВТ-3 предназначена для переработки 3,0 млн т сырой нефти в год, состоит из блоков АТ и вакуумного блока. Установка АТ-2 предназначена для переработки 2,5 млн т сырой нефти в год.

Моделирование установок в среде Hysys было выполнено с учетом максимального приближения к реальному процессу с точки зрения следующих параметров: количество тарелок, подающая тарелка, температура сырья, расход сырья, температура подачи теплообменников и заданная температура, характеристики продукта, расход пара, расход циркуляционного орошения. Для АВТ-3 и АТ-2 разработаны инженерные модели с подтверждением соответствия фактическим параметрам до 99%.

Материалы и методы

Построение инженерной модели первичной переработки АВТ-3

Создана инженерная модель установки АВТ-3 в среде Hysys. Для этого были собраны исходные данные по режиму установки и параметрам работы основных аппаратов:

- отбензинивающая колонна К-1
- колонна атмосферной перегонки К-2
- колонна вакуумной перегонки мазута К-5

В таблице 1 указаны фактические данные по режиму работы колонны К-2 и показатели качества продуктов в сравнении с расчетами инженерной модели установки. Как видно, расчетные показатели близки к фактическим, это означает, что инженерная модель АВТ-3 точно (до 99%) описывает режим работы установки и качество выпускаемой продукции

Таблица 1 – Сравнение фактических и расчетных параметров основной колонны К-2 установки АВТ-3

Контрольные параметры	АВТ-3	
	Фактические данные	Расчетные данные
Загрузка, т/ч	349	349
Колонна К-2		
Т верха, °С	136	137
Т низа, °С	356	352
Давл. верха, кгс/см ²	1.03	1.03
Давл. низа, кгс/см ²	1.36	1.36
Газ К-2	0	0
Бензин К-2, м ³ /ч	37	38
ТС с К-3/1, т/ч	3	3
Легкий компонент К-4, т/ч	6	7

КГФ с К-3/2, м ³ /ч	60	51
КГФ с К-3/3, м ³ /ч	63	54
Атм.остаток, т/ч	205	205
Качество продукции		
Конец кипения бензина К-1	175	172
Конец кипения бензина К-2	177	170.6
Конец кипения смеси бензинов	175	174
Т кипения 95% КГФ смесь	338	343
Т застывания	-10	-8

После завершения построения инженерных моделей АВТ-3 и АТ-2 определены задачи, направленные на повышение эффективности и оптимизацию работы установок. В начале задачи рассчитаны в моделях Hysys, затем проведены опытные пробеги непосредственно на установках АВТ-3 и АТ-2.

Задача 1. Проведение расчета в Hysys по стабилизации температуры кипения керосиногазойлевой фракции на установке АВТ-3

Целью задачи было стабилизировать температуру начала кипения керосиновой фракции путем достижения оптимальных технологических параметров атмосферной части установки АВТ-3 в соответствии с расчетами инженерной модели Hysys.

По расчетам в Hysys выявлена возможность улучшения разделения фракций бензина и керосина в колонне К4 и стабилизировать конец кипения бензиновой фракции и начало кипения керосиновой фракции. Для этого необходимо удерживать температуру возврата в куб колонны К-4 на уровне 197 °С (поток Boilup на рисунке 1).

В ходе опытного пробега наблюдались сильные колебания температуры верха и куба колонны К-4. Регулировка температуры колонны К-4 ведется посредством ручной регулировки подачи теплоносителя в ребойлер Т-20. Таким образом, технологическое ограничение по колонне К-4, препятствующее повышению четкости разделения бензиновой и керосиновой фракций, – это отсутствие возможности регулирования температуры низа колонны К-4 (ручное управление).

В результате подтверждена необходимость автоматизации регулировки подачи теплоносителя в К-4 для установления оптимальной температуры куба колонны К-4, что приведет к стабилизации температуры начала кипения керосиновой фракции.

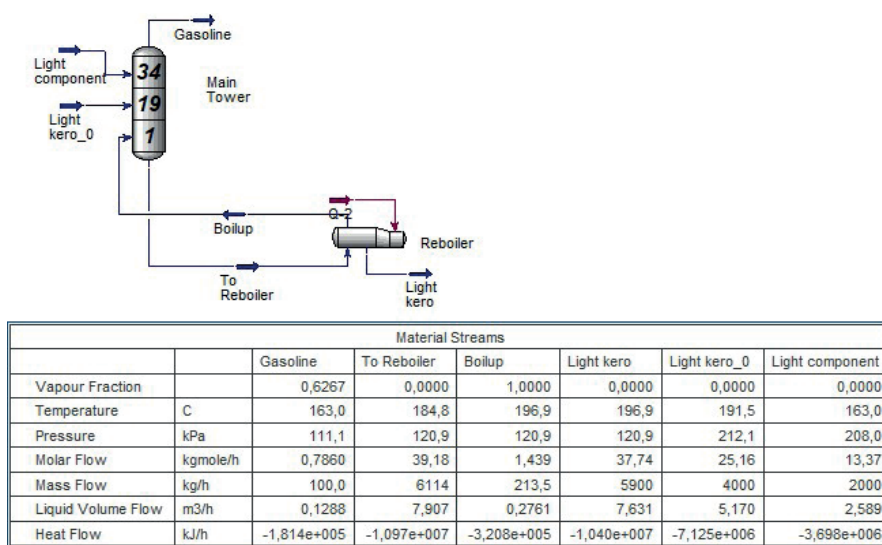


Рисунок 1 – Модель колонны К-4 в Hysys, расчетные параметры

Задача 2. Проведение расчета в Hysys по увеличению подачи пара в колонну К-2 для снижения содержания светлых фракций в мазуте на установке АТ-2

По проведенному расчету в Hysys выявлена возможность снижения содержания светлых фракций в мазуте за счет увеличения подачи пара в колонну К-2 (таблица 2).

Таблица 2 – Расчетные параметры при изменении расхода пара в колонну К-2

Параметры	1	2	3	4	5	6	7	8
Расход подачи пара в колонну К-2, кг/ч	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000
Остаток светлых фракций в мазуте, %	2,63	2,24	1,93	1,66	1,44	1,26	1,11	0,98

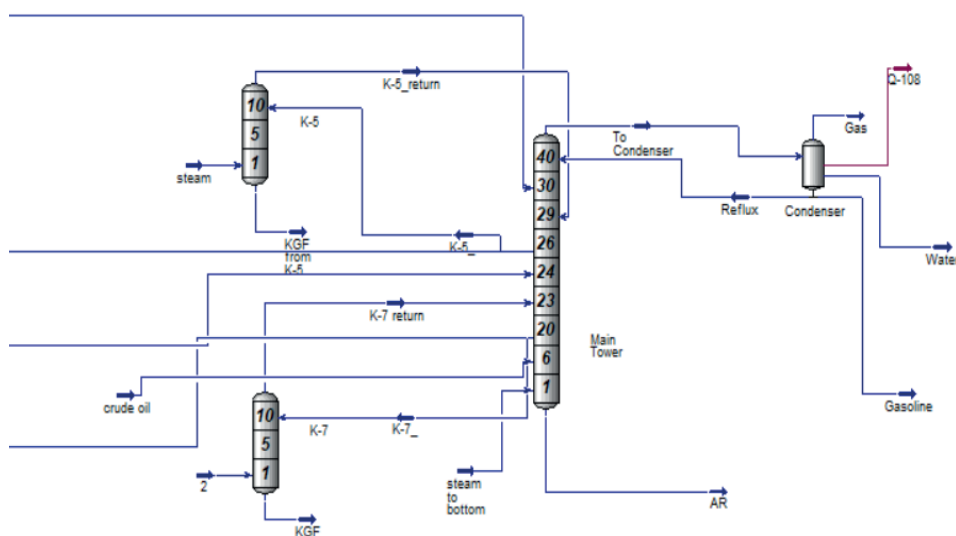


Рисунок 2 – Модель АТ-2 в среде Hysys

В ходе опытного пробега удалось повысить расход пара до 5,2 т/час, повысить до 7 т/час не представилось возможным в связи с ограничением шкалы прибора учета пара в колонну К-2. С увеличением подачи пара до 5,2 т/час удалось снизить содержание светлых фракций в мазуте до 2,0% (рисунок 4, стр. 20). При этом выход прямогонного мазута снизился с 55% до 49,4%, выход бензина увеличился с 12% до 18%, выход КГФ – с 30,6% до 31% (рисунок 6, стр. 20). Выход светлых продуктов с АТ-2 увеличился с 44% до 50% (рисунок 5, стр. 20).

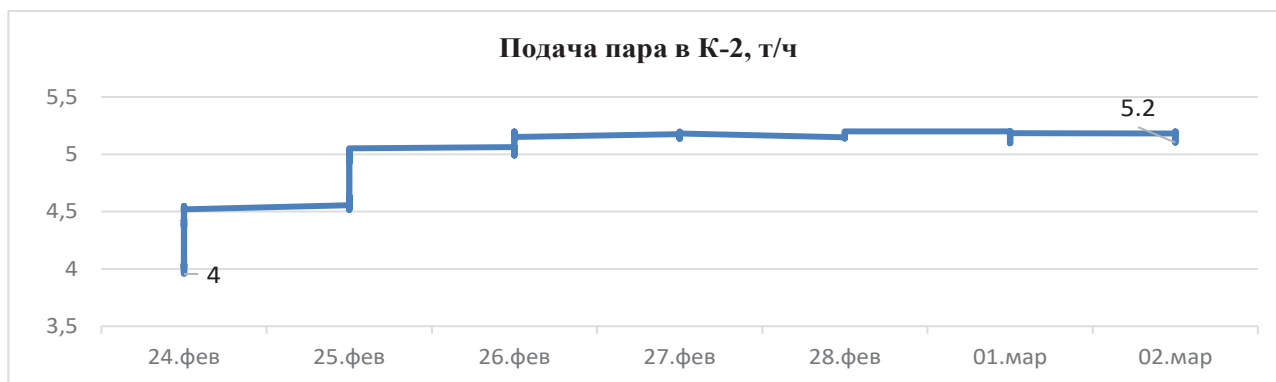


Рисунок 3 – Изменение подачи пара в колонну К-2

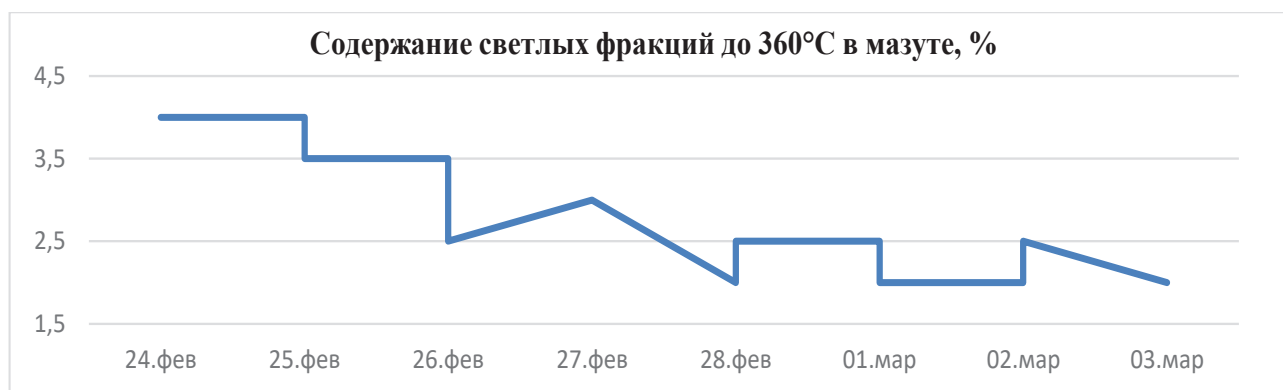


Рисунок 4 – Изменение содержания светлых фракций в мазуте

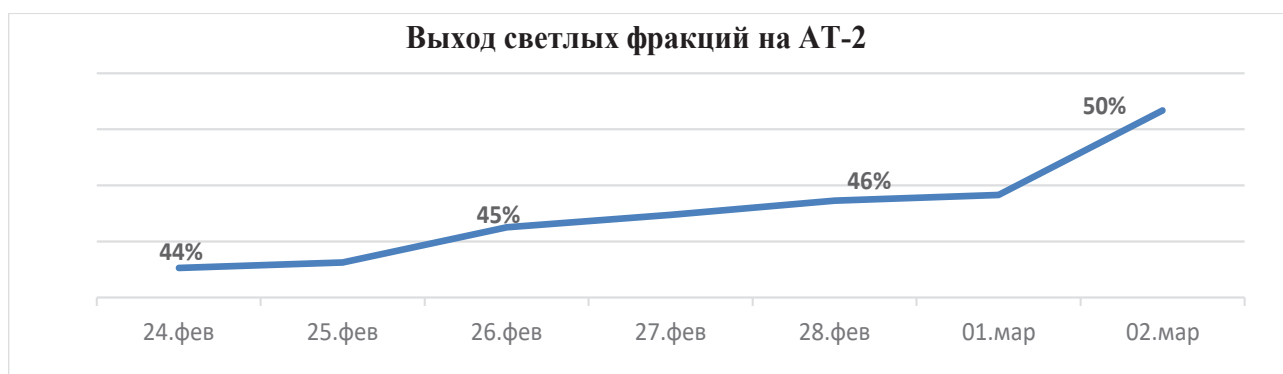


Рисунок 5 – Изменение выхода светлых фракций с АТ-2

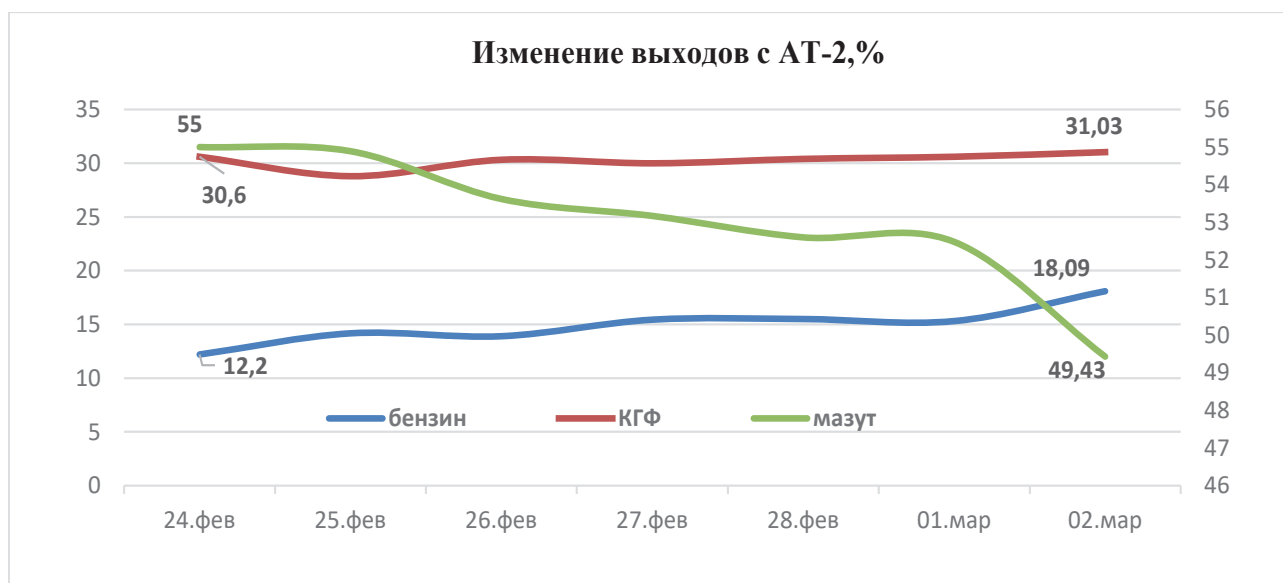


Рисунок 6 – Изменение выходов бензина, керосино-газойлевой фракции и мазута с АТ-2

Результаты и обсуждение

В результате по установке АВТ-3 по атмосферной части необходимо автоматизировать регулировку подачи теплоносителя в ребойлер колонны К-4 с целью нормализации температуры

в кубе колонны, что влияет на стабильность начала кипения керосиновой фракции. По установке АТ-2 достигнуто снижение содержания светлых фракций в мазуте и увеличение выхода бензина, керосино-газойлевой фракции.

Заключение

Проведенные инженерные расчеты по оптимизации работы установок первичной переработки нефти АВТ-3 и АТ-2 и проведенные опытные пробеги на установках подтвердили высокую эффективность использования Hysys для анализа работы установок, в том числе выявление проблемных мест на установках, которые не всегда очевидны.

REFERENCES

- 1 Osuolale F.N., Jie Zhang. Thermodynamic Optimization of Atmospheric Distillation Unit. Computers and Chemical Engineering, 2017, 29, pp.2–5
- 2 Osuolale F.N., Zhang J. Energy Efficiency Optimisation for Distillation Column Using Artificial Neural Network Models. *Energy*, 2016, 106, pp. 562–578.
- 3 Li J., Misener R., Floudas C.A. Continuous-Time Modeling and Global Optimization Approach for Scheduling of Crude Oil Operations. *AIChE J*, 2012, 58, pp. 205–226.
- 4 Osuolale F.N., Zhang J. Multiobjective Optimisation of Atmospheric Crude Distillation System Operations Based on Bootstrap Aggregated Neural Network Models. *Comput.-Aided Chem. Eng.*, 2015, 37, pp. 671–676.
- 5 Ochoa-Estropier L.M., Jobson M., Smith R. Operational Optimization of Crude Oil Distillation Systems Using Artificial Neural Networks. *Comput. Chem. Eng.*, 2013, 59, pp. 178–185.
- 6 Ledezma-Martínez M., Jobson M., Smith R. Simulation-optimisation-based Design of Crude Oil Distillation Systems with Preflash Units. *Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2017, pp. 823–828.
- 7 Samborskaya M.A., Gusev V.P., Gryaznova I.A., Vdovushkina N.S., Volf A.V. Crude oil distillation with superheated water steam: parametric sensitivity and optimization. *Procedia Chemistry*, 2014, 10, pp. 337–342.

Сведения об авторе

Макашева Дина

Магистрант НОЦ ХИ Казахстанско-Британского технического университета, АО «НК «КазМунайГаз», сектор производственного планирования, ул. Кунаева, 8, БЦ «Изумрудный квартал», блок Б, 010000, г. Нур-Султан, Казахстан.

ORCIDID:0000-0003-3061-9755

E-mail: d.makasheva@kmg.kz

Авторлар туралы мәлімет

Макашева Дина

ХИ ҒБО Қазақстан-Британ техникалық университеті,

Жұмыс орны – «ҚазМұнайГаз» ҰК АҚ, өндірістік жоспарлау секторы

Мекенжайы: Қонаев 8, «Зұбаржат орамы» БО, Б блогы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0003-3061-9755

E-mail: d.makasheva@kmg.kz

Information about author

Makasheva Dina

2nd year master's student of Center of Chemical Engineering of the Kazakh-British Technical University

Place of work – JSC NC «KazMunayGas», production planning sector

Address: Kunaev st., 8, Business center "Emerald quarter", block B, 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan

ORCIDID: 0000-0003-3061-9755

E-mail: d.makasheva@kmg.kz

УДК 54.061
МРНТИ 31.17
<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-23-32>

МАМЕДОВА М.Р.¹, ОРЫНБАСАР А.Б.*¹, АЛИМЖАНОВА М.Б.¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040, г. Алматы, Казахстан
E-mail*aisulu1997@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРОВ ГРЕЧИШНОГО МЕДА МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С ЦЕЛЬЮ УСТАНОВЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ

Аннотация. Производство меда в нашей стране увеличилось по сравнению с прошлым десятилетием. Восточно-Казахстанская, Южно-Казахстанская области и Алматы являются основными производителями меда. Цветочное разнообразие нашей страны позволяет получать много видов моноцветкового меда и несколько комбинаций полицветкового меда. Цветочное происхождение является одним из наиболее важных факторов, влияющих на рынок меда. Моноцветковый мед более популярен среди потребителей благодаря своему вкусу и более выгоден для производителей из-за высокой цены. Более темный мед (гречишный мед) обычно содержит большое количество антиоксидантов, что повышает его потенциал для здоровья. Контроль пищевых продуктов является главным фактором для потребителей, которые хотят знать, что их покупки имеют высокое качество. Для обеспечения соответствия фактического состава продуктам, указанным на этикетке, необходим анализ и разработка эффективных методов анализа. Поэтому целью этого исследования является идентификация биомаркеров гречишного меда методом вакуумной твердофазной микроэкстракции (вак-ТФМЭ) в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Ключевые слова: мед, фальсификация, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

МАМЕДОВА М.Р.¹, ОРЫНБАСАР А.Б.*¹, АЛИМЖАНОВА М.Б.¹

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
050040, Алматы қ., Қазақстан
E-mail *aisulu1997@mail.ru

ТҮПНҰСҚАЛЫҒЫН АНЫҚТАУ МАҚСАТЫНДА ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН ҚАРАҚҰМЫҚ БАЛЫНЫҢ БИОМАРКЕРЛЕРІН АНЫҚТАУ

Андатпа. Елімізде бал өндіру соңғы он жылдықпен салыстырғанда артқан. Шығыс Қазақстан, Алматы және Оңтүстік Қазақстан облыстары негізгі бал өндірушілер болып табылады. Елімізде гүлдің алуан түрлілігі монофлоралды балдың көптеген түрлерін және полифлоралды балдың бірнеше комбинациясын алуға мүмкіндік береді. Гүлдің шығу тегі - бал нарығына әсер ететін маңызды факторлардың бірі. Монофлоралды бал дәміне және тек оған тән қасиеттеріне байланысты тұтынушылар арасында көбірек сұранысқа ие. Сондықтан бағасы жоғары болғандықтан өндірушілерге тиімдірек. Қара қоңыр түсті бал (қарақұмық балы) әдетте денсаулық әлеуетін арттыратын антиоксиданттардың көп мөлшерін қамтиды. Азық-түлікті бақылау - тауардың жоғары сапалы екенін білгісі келетін тұтынушылар үшін басты фактор. Заттаңбада көрсетілген өнімдердің нақты құрамын қамтамасыз ету үшін талдау және талдаудың тиімді әдістерін әзірлеу қажет. Сондықтан, бұл зерттеудің мақсаты газ хроматографиясы-масс-спектрометриямен (ГХ-МС) біріктірілген вакуумдық қатты фазалық микроэкстракция (вак-ҚФМЭ) арқылы қарақұмық балының биомаркерлерін анықтау болып табылады.

Тірек сөздер: бал, фальсификация, қатты фазалы микроэкстракция, газ хроматографиясы, масс-спектрометрия.

MAMEDOVA M.R.¹, ORYNBASSAR A.B.^{*1}, ALIMZHANOVA M.B.¹¹al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan

E-mail *aisulu1997@mail.ru

**DETERMINATION OF BIOMARKERS OF BUCKWHEAT HONEY
BY SOLID-PHASE MICROEXTRACTION IN ORDER TO ESTABLISH
AUTHENTICITY**

Abstract. Honey production in our country has increased compared to the last decade. East Kazakhstan, Almaty and South Kazakhstan regions are the main producers of honey. The floral diversity of our country makes it possible to obtain many types of monofloral honey and several combinations of polyfloral honey. Floral origin is one of the most important factors influencing the honey market. Monofloral honey is more popular among consumers due to its taste, special characteristics and is more profitable for producers due to its high price. Darker honey (buckwheat honey) usually contains high amounts of antioxidants, which increase its health potential. Food control is a major factor for consumers who want to know that their purchases are of high quality. To ensure that the actual composition of the products indicated on the label, analysis and development of effective methods of analysis is necessary. Therefore, the aim of this study is to identify biomarkers of buckwheat honey by vacuum solid phase microextraction (vac-SPME) in combination with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

Key words: honey, falsification, solid phase microextraction, gas chromatography, mass spectrometry.

Введение

Мед – это натуральная пища, в основном состоящая из сахаров и других компонентов, таких как ферменты, аминокислоты, органические кислоты, каротиноиды, витамины, минералы и ароматические вещества. Он богат флавоноидами и фенольными кислотами, которые проявляют широкий спектр биологических эффектов и действуют как природные антиоксиданты [1].

Потребление меда во всем мире значительно увеличилось за последние несколько лет, но безопасность меда не подвергалась последовательной оценке и мониторингу. Поскольку в последние годы количество поддельных продуктов из меда увеличилось, доверие и интерес потребителей к этому ценному продукту снизились. Фальсификация медовой продукции может вызывать диабет и ожирение за счет повышения уровня сахара в крови у потребителя, повышенное артериальное давление за счет повышения уровня липидов в крови [2].

Мировое производство меда в 2018 г. достигло 1,85 млн т, что примерно на 20% больше, чем 10 лет назад. Крупнейшим производителем меда является Китай, доля которого в 2018 г. составила почти четверть всего производства. Второе место заняла Турция с долей 6,16 %, а Аргентина – третье место с долей 4,29% [3]. Доля импорта товарооборота Казахстана по меду со странами ЕАЭС в 8 раз превышает экспорт меда, который в 2019 г. составил 52 300 долларов, а в 2020 г. он был нулевым. Эксперты предполагают, что это связано с закрытием границ из-за пандемии коронавируса [4].

Лечебные свойства меда можно объяснить сочетанием физических и химических свойств. Цветочный источник меда оказывает значительное влияние на его биологические качества. Темный мед в целом содержит большее количество химических веществ с антибактериальными и антиоксидантными свойствами [1].

Состав меда варьируется в зависимости от его цветочного и географического происхождения, а также сезонных и климатических изменений. Помимо воды и углеводов мед содержит широкий спектр органических кислот, аминокислот, белков, летучих органических соединений, ферментов и фенольных соединений.

Гречишный мед имеет темно-коричневый, почти черный цвет и сильный запах с привкусом патоки. Его готовят из цветков гречихи. Гречишный мед при употреблении обеспечивает организм экзогенными антиоксидантами, помогающими укрепить естественную систему антиоксидантной

защиты организма. Кроме того, было доказано [2], что гречишный мед помогает снизить уровень холестерина в крови, что может улучшить здоровье сердца и даже снизить кровяное давление. Гречишный мед также более эффективен, чем другие безрецептурные средства от кашля при респираторных заболеваниях, таких как простуда. Несмотря на то что все сорта меда имеют одинаковую базовую структуру и питательный профиль, гречишный мед содержит большее количество макро- и микроэлементов и витаминов.

В настоящее время для определения подлинности меда используются различные методы. Пыльцевой анализ – один из старейших, он основан на микроскопическом качественном и количественном исследовании пыльцы меда. Также определяются органолептические и физико-химические особенности вещества. Однако этих процедур недостаточно для окончательного определения ботанического и географического происхождения меда. В результате, чтобы убедиться в том, что фактический состав продуктов указан на этикетке, необходим анализ и разработка эффективных методов анализа. Другими словами, для ботанической дифференциации меда необходимы исследования, направленные на определение биомаркеров [5].

На сегодняшний день в меде идентифицировано более 600 химических соединений. Такой богатый химический состав делает определение ботанического происхождения на основе биомаркеров трудным, хотя и возможным. Происхождение меда можно определить, установив долю общих для определенных групп меда соединений, хорошим примером которых являются летучие органические соединения (ЛОС) [6].

Авторы работы [7] определили шестнадцать биомаркерных веществ в гречишном меде. Из них альдегиды – фурфурал, 2-метилбутиральдегид и 3-метилбутиральдегид являются одними из наиболее распространенных органических соединений. Это вещества с отчетливым запахом, которые можно обнаружить в меде: фурфурол пахнет сладким миндалем, а метилбутиральдегиды характеризуются резким, сладковатым солодовым запахом или запахом жженного шоколада. Высокие концентрации в образце и особые органолептические свойства метилбутиральдегидов, бутановой и пентановой кислот способствуют выбору этих веществ в качестве идеальных биомаркеров гречишного меда.

Пасини и др. [8] оценивали качество 10 сортов гречишного меда. Среди параметров, на которых фокусировались авторы, был скрининг летучих соединений. Наиболее распространенным химическим веществом, обнаруженным в образцах, была 3-метилбутановая кислота. Среди других биомаркерных соединений, идентифицированных авторами, были бутановая кислота, пентановая кислота, гексановая кислота и ее производные. Этот вывод согласуется с результатами более ранних исследований гречишного меда [2], в которых была обнаружена наибольшая концентрация 3-метилбутановой кислоты.

Авторы Вольски и др. [9] исследовали летучие соединения в образцах меда различного ботанического происхождения, среди которых присутствовал гречишный мед. В результате исследований было выявлено 15 биомаркеров гречишного меда, таких как 3-метилбутановая кислота, бутановая кислота, пентановая кислота и др.

Основные положения

В данном исследовании для определения биомаркеров гречишного меда впервые был использован метод вакуумной твердофазной микроэкстракции в комбинации с газовой хромато-масс-спектрометрией (рисунок 1, стр. 26). Для оптимизации параметров вак-ТФМЭ были выбраны биомаркеры гречишного меда, такие как фурфурал, пентановая и бутановая кислоты.

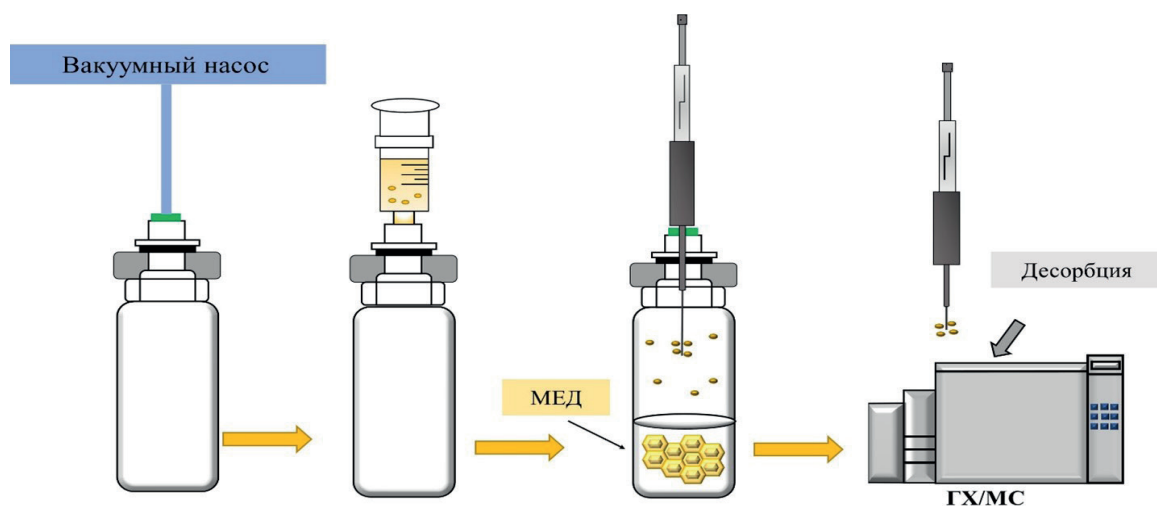


Рисунок 1 – Схема анализа методом вакуумной твердофазной микроэкстракции

Метод вакуумной ТФМЭ имеет ряд преимуществ по сравнению с методом классической парофазной ТФМЭ [10]. При парофазной ТФМЭ (ПФ ТФМЭ) экстракция полувolatile аналитов занимает длительное время, которое можно сократить путем перемешивания образца, максимального увеличения границы раздела (образец – свободное пространство), нагревания образца и реализации подхода ПФ ТФМЭ с холодным волокном, при котором происходит одновременный нагрев матрицы образца и охлаждение покрытия волокна. Время, необходимое для достижения равновесия, зависит от свойств образца, матрицы и покрытия волокна и может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов. Альтернативным способом ускорения кинетики экстракции аналитов при ТФМЭ является применение вакуумной ТФМЭ [11]. Этот метод также можно комбинировать с несколькими аналитическими инструментами, такими как ГХ, ГХ-МС или ВЭЖХ [12, 13].

Материалы и методы

Образцы

Для определения биомаркеров было отобрано 3 образца гречишного меда, собранных в Восточном Казахстане и Алматинском регионе.

Подготовка пробы к анализу

1 г образца меда взвесили на аналитических весах и перенесли во флакон емкостью 20 мл. Затем добавили 1 мл дистиллированной воды. Волокно 50/30 мкм дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан (50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС) было выбрано в качестве волокна для вак-ТФМЭ.

Параметры ГХ/МС для анализа меда

Определение летучих соединений проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890В/5977А (Agilent, США). Гелий марки «А» был использован (>99,995%, Оренбург-Техгаз, Россия) со скоростью потока 1 мл/мин. Использовалась хроматографическая колонка DB-35MS (Agilent, США) 30 м × 250 м с толщиной пленки 0,25 мкм. Температуру программы печи поддерживали на уровне 40 °С в течение 10 мин., а затем повышали до 240 °С со скоростью 5 °С/мин. Четыре температуры экстракции: 25 °С, 40 °С, 60 °С и 80 °С были протестированы для оптимизации вак-ТФМЭ при разном времени экстракции (10 мин., 30 мин. и 50 мин.).

Оптимизация параметра вакуумной ТФМЭ для анализа меда методом ГХ/МС

Протокол [14] твердофазного метода микроэкстракции был взят за основу для определения оптимальной температуры и времени экстракции вак-ТФМЭ для скрининга гречишного меда. Повышение температуры образца может снизить константу распределения аналита между матрицей образца и покрытием волокна. В результате чувствительность метода и извлечение аналита при равновесии снижаются [14]. Поэтому исследованы следующие четыре температуры экстракции: 25 °С, 40 °С, 60 °С и 80 °С. Для оптимизации были выбраны три времени экстракции: 10 мин., 30 мин. и 50 мин. и три времени инкубации: 5 мин., 20 мин. и 30 мин.

Результаты и обсуждение

В связи с тем, что бутановая кислота, фурфурал и пентановая кислота являются основными биомаркерами гречишного меда, данные компоненты были выбраны для оптимизации параметров вак-ТФМЭ. Были оптимизированы важные параметры вак-ТФМЭ, такие как температура и время экстракции.

На рисунке 2 представлена гистограмма, демонстрирующая влияние температуры на извлечение биомаркеров. На рисунке 2 показано, что бутановая и пентановая кислоты имеют высокий сигнал при температуре 40 °С. Тогда как фурфурал показывает более высокий отклик при температуре 25 °С. Тем не менее для оптимальной температуры экстракции для всех биомаркеров была выбрана температура 40 °С.

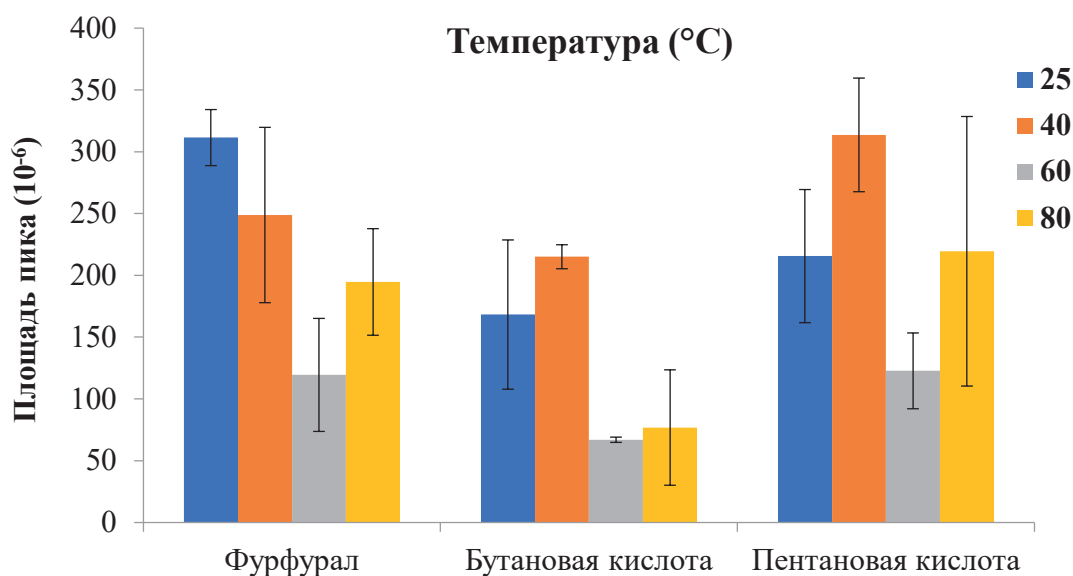


Рисунок 2 – Влияние температуры экстракции вак-ТФМЭ на отклик биомаркеров

Время экстракции является важным параметром ТФМЭ, влияющим как на чувствительность, так и на скорость методов ТФМЭ. На рисунке 3, (стр. 28) представлен график влияния времени экстракции на отклик биомаркеров. С увеличением времени экстракции вак-ТФМЭ было установлено, что при увеличении времени экстракции с 10 до 30 мин. отклик биомаркеров увеличивается в 3 раза. Однако увеличение времени экстракции до 50 мин. не показало значительной разницы, поэтому для экспрессности анализа было выбрано оптимальное время экстракции аналитов – 30 мин.

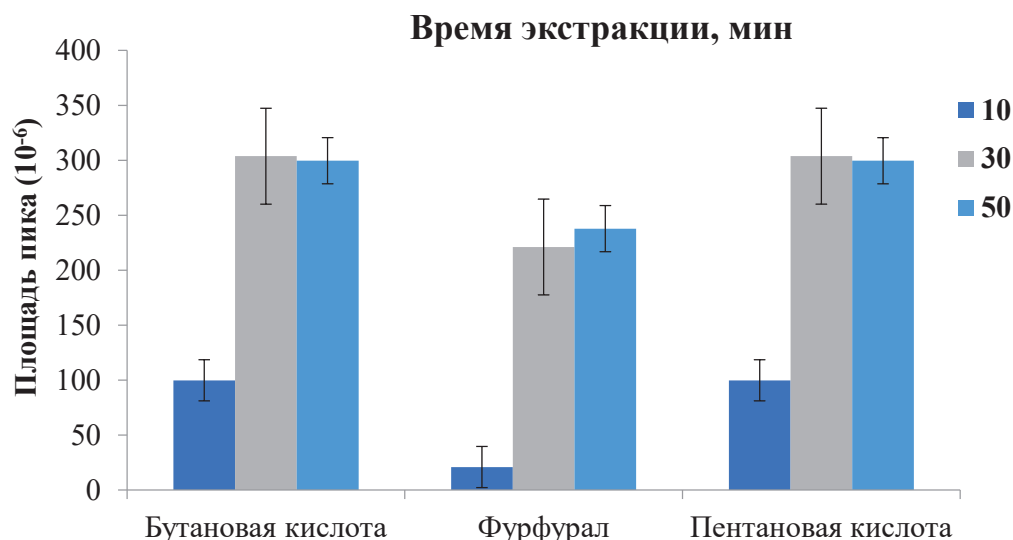


Рисунок 3 – Влияние времени экстракции вак-ТФМЭ на отклик биомаркеров

Из проанализированных трех образцов гречишного меда (рисунок 4) только в двух были идентифицированы биомаркеры, и эти два образца отличались наличием различных алифатических органических кислот, особенно изомера пентановой кислоты – 3-метилбутановой кислоты и 2+этилгексановой кислоты. Жирные кислоты, особенно 3-метилбутановая и 2-метилбутановая кислоты, а также бутановая и пентановая кислоты, следует рассматривать в дополнение к альдегидам.

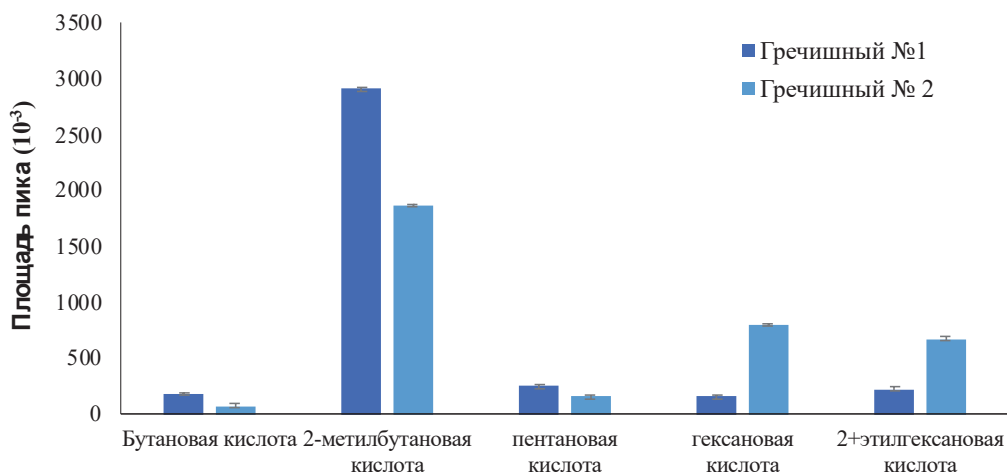


Рисунок 4 – Площади пиков биомаркеров в образцах гречишного меда

Наличие одного уникального для меда химического соединения может указывать на его ботаническое происхождение. Гречишный мед имеет наиболее ярко выраженные органолептические свойства, что отражается на его составе и концентрации летучих веществ, т.е. составе биомаркеров [6]. Присутствие или отсутствие известных биомаркеров меда в испытуемых образцах может свидетельствовать о ботаническом происхождении, а также о подлинности меда. В результате применения метода вак-ТФМЭ с оптимизированными параметрами было установлено, что в составе первого образца меда не были идентифицированы биомаркеры, характерные для гречишного меда. Данное исследование позволило предоставить метод выявления подлинности меда (рисунок 5, стр. 29).

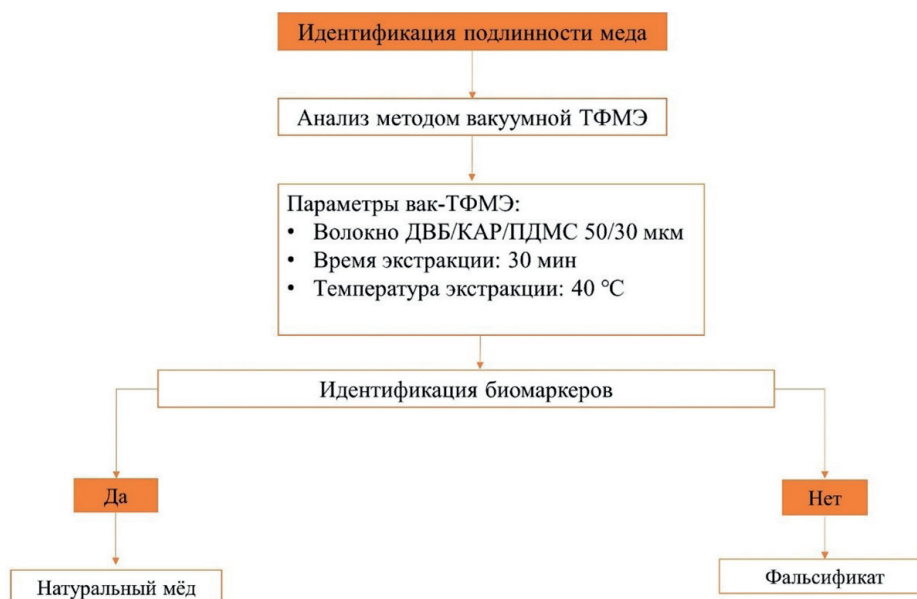


Рисунок 5 – Блок-схема идентификации подлинности меда

Заключение

Методом вакуумной ТФМЭ в сочетании с ГХ/МС был проведен анализ проб меда гречишного происхождения. Метод вакуумной ТФМЭ в сочетании с ГХ/МС позволил определить состав летучих и полуметучих соединений в меде. Различные алифатические органические кислоты, такие как бутановая кислота, 2-метилбутановая и 3-метилбутановая кислоты, пентановая кислота, гексановая кислота и 2+этилгексановая кислота. Эти компоненты являются биомаркерами гречишного меда. В связи с этим образцы гречишного меда № 1 и 2 являются подлинными, однако в образце № 3 биомаркеры гречишного меда не были идентифицированы, что свидетельствует о фальсификате продукта.

Таким образом, исследования, представленные в этой работе, указывают на возможность использования биомаркеров в качестве индикатора для определения подлинности меда путем анализа методом вакуумной твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.

Финансирование

Данная работа проводилась в рамках проекта АР09058561 «Эффективная разработка высокочувствительных методик анализа продуктов питания на основе миниатюризированной твердофазной микроэкстракции», финансируемого Министерством образования и науки РК с 2021 по 2023 гг.

Соблюдение этических стандартов

Конфликт интересов:

Конфликта интересов к этой статье нет. М.Р. Мамедова заявляет об отсутствии конфликта интересов. А. Орынбасар заявляет об отсутствии конфликта интересов. М.Б. Алимжанова заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Этическое одобрение

Эта статья не содержит каких-либо исследований с участием людей или животных, проведенных кем-либо из авторов.

Информированное согласие

Информированное согласие не применимо в этом исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Missio da Silva P., Gauche C., Valdemiro Gonzaga L., Costa C.O.A., Fett R. Honey: chemical composition, stability and authenticity, *Food Chemistry* 196, 2016.
- 2 Plutowska B., Chmiel T., Dymerski T., Wardencki W. A Headspace Solid-Phase Microextraction Method Development and Its Application in the Determination of Volatiles in Honeys by Gas Chromatography, *Food Chemistry*, 126(3): 1288–98, 2011.
- 3 FAOSTAT. Food and agriculture organization of the United Nations, commodity balances- livestock and fish primary equivalent, 2018. <http://www.fao.org/faostat>.
- 4 Honey, Pollinators and Bees, Food and agriculture organization of the United Nation infographics collection, 2019. <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/1202954/>.
- 5 Li L., Lietz G., Seal C. Buckwheat and CVD Risk Markers: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Nutrients*, 10(5):619, 2018.
- 6 Dżugan M., Tomczyk M., Sowa P., Grabek-Lejko D. Antioxidant Activity as Biomarker of Honey Variety. *Molecules*, 23(8):2069, 2018. doi:10.3390/molecules23082069.
- 7 Arroyo-Manzanares N., Garcia-Nicolas M., Castell A., Campillo N., Vinas P., Lopez-Garcia I., Hernandez-Cordoba M. Untargeted headspace gas chromatography – Ion mobility spectrometry analysis for detection of adulterated honey; *Talanta* 205, 2019, pp. 120–123. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120123>
- 8 Pasini F., Gardini S., Marazzan G.L., Caboni M.F. Buckwheat Honeys: Screening of Composition and Properties. *Food Chemistry*, 2013, 141 (3): 2802–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.102>.
- 9 Wolski T., Krzysztof T., Rybak-Chmielewska H., Kedzia B. Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography /mass spectrometry (GC/MS), 2006.
- 10 Psillakis E. Vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 986, 2017, pp. 12–24.
- 11 Psillakis E., Yiantzi E., Sanchez-Prado L., Kalogerakis N. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction: Improved extraction of semivolatiles by non-equilibrium headspace sampling under reduced pressure conditions. *Analytica Chimica Acta*, 742, 2012, pp. 30–36. doi:10.1016/j.aca.2012.01.019
- 12 Адильбеков Е.Н., Алимжанова М.Б. Экспрессная методика скрининга летучих органических загрязнителей в водных образцах с использованием метода ТФМЭ/ГХ/МС // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. – Серия химия и технология. – 2016. – № 420. – Т. 6. – С. 65–74.
- 13 Алимжанова М.Б., Қонарбай А.Қ., Сергазина М.М. Заманауи талдау әдістері арқылы балды аналитикалық сараптау: ШОЛУ // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2018. – Т. 15 (2). – С. 139–148.
- 14 Risticevic S., Lord H., Górecki T. et al. Protocol for solid-phase microextraction method development. *Nat Protoc* 5, 2010, pp.122–139. <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.179>

REFERENCES

- 1 Missio da Silva P., Gauche C., Valdemiro Gonzaga L., Costa C.O.A., Fett R. Honey: chemical composition, stability and authenticity, *Food Chemistry* 196, 2016.
- 2 Plutowska B., Chmiel T., Dymerski T., Wardencki W. A Headspace Solid-Phase Microextraction Method Development and Its Application in the Determination of Volatiles in Honeys by Gas Chromatography, *Food Chemistry*, 126(3): 1288–98, 2011.
- 3 FAOSTAT. Food and agriculture organization of the United Nations, commodity balances- livestock and fish primary equivalent, 2018 <http://www.fao.org/faostat>.
- 4 Honey, Pollinators and Bees, Food and agriculture organization of the United Nation infographics collection, 2019. <http://www.fao.org/resources/infographics/infographics-details/en/c/1202954/>.
- 5 Li L., Lietz G., Seal C. Buckwheat and CVD Risk Markers: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Nutrients*, 10(5):619, 2018.
- 6 Dżugan M., Tomczyk M., Sowa P., Grabek-Lejko D. Antioxidant Activity as Biomarker of Honey Variety. *Molecules*, 2018;23(8):2069, Published 2018 Aug 18. doi:10.3390/molecules23082069.
- 7 Arroyo-Manzanares N., Garcia-Nicolas M., Castell A., Campillo N., Vinas P., Lopez-Garcia I., Hernandez-Cordoba M. Untargeted headspace gas chromatography – Ion mobility spectrometry analysis for detection of adulterated honey; *Talanta* 205, 2019, pp. 120–123. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120123>

- 8 Pasini F., Gardini S., Marcazzan G.L., Caboni M.F. Buckwheat Honeys: Screening of Composition and Properties. Food Chemistry, 2013, 141 (3): 2802–11. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.102>.
- 9 Wolski T., Krzysztof T., Rybak-Chmielewska H., Kedzia B. Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography /mass spectrometry (GC/MS), 2006.
- 10 Psillakis E. Vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction: A tutorial review. Analytica Chimica Acta, 986, 2017, pp. 12–24.
- 11 Psillakis E., Yiantzi E., Sanchez-Prado L., Kalogerakis N. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction: Improved extraction of semivolatiles by non-equilibrium headspace sampling under reduced pressure conditions. Analytica Chimica Acta, 742, 2012, pp. 30–36. doi:10.1016/j.aca.2012.01.019/
- 12 Adil'bekov E.N., Alimzhanova M.B. (2016) Ekspressnaya metodika skringa letuchikh organicheskikh zagryaznitelei v vodnykh obraztsakh s ispol'zovaniem metoda TFME/GKh/MS, Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Respubliki Kazakhstan. Khimiya i tekhnologiya, no. 420, vol. 6, pp. 65–74.
- 13 Alimjanova M.B., Qonarbai A.Q., Sergazina M.M. (2018) Zamanaui taldau ädisteri arqyly baldy analitikalyq saraptau: ShOLU // Vestnik Kazakhstansko-Britanskogo tekhnicheskogo universiteta, vol. 15 (2), pp. 139–148.
- 14 Risticvic S., Lord H., Górecki T. et al. Protocol for solid-phase microextraction method development. Nat Protoc 5, 2010, pp.122–139. <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.179>

Сведения об авторах

Мамедова Мадина Русланқызы

Магистр технических наук, старший преподаватель кафедры теплофизики и технической физики, КазНУ им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-6927-9896

E-mail: madina.mamedova@kaznu.kz

Алимжанова Мереке Бауржановна

Доктор философии, PhD, ассоциированный профессор кафедры теплофизики и технической физики, КазНУ им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0003-2641-0828

E-mail: alimzhanova.mereke@gmail.com

Орынбасар Айсулу Бауржанқызы (автор для корреспонденции)

Магистрант КазНУ им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-5481-9212

E-mail: aisulu1997@mail.ru

Авторлар туралы мәліметтер

Мамедова Мадина Русланқызы

Қазақ ұлттық аль-Фараби атындағы университетінің «Жылу физикасы және техникалық физика» кафедрасының, аға оқытушысы, техника ғылымдарының магистрі. әл-Фараби даңғылы, 71, 050040, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-6927-9896

E-mail: madina.mamedova@kaznu.kz

Әлімжанова Мереке Бауыржанқызы

Қазақ ұлттық аль-Фараби атындағы университетінің «Жылу физикасы және техникалық физика» кафедрасының философия ғылымдарының докторы, доценті. әл-Фараби даңғылы, 71, 050040, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0003-2641-0828

E-mail: alimzhanova.mereke@gmail.com

Орынбасар Айсұлу Бауржанқызы (корреспонденция авторы)

Қазақ ұлттық аль-Фараби атындағы университетінің магистранты, физика-техникалық факультет, Әл-Фараби даңғылы, 71, 050040, Алматы қ., Қазақстан

ORC ID: 0000-0001-5481-9212

E-mail: aisulu1997@mail.ru

Information about the authors

Mamedova Madina Ruslankyzy

Senior lecturer of the Department of "Thermal Physics and Technical Physics" of Al-Farabi Kazakh National University, Master of Technical Sciences. Al-Farabi Avenue, 71, 050040, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-6927-9896

E-mail: madina.mamedova@kaznu.kz

Alimzhanova Mereke Bauyrzhanovna

Doctor of Philosophy, Associate Professor of the Department of "Thermal Physics and Technical Physics" of the Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi Avenue, 71, 050040, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0003-2641-0828

E-mail: alimzhanova.mereke@gmail.com

Orynbasar Aisulu Baurzhankyzy (corresponding author)

Master's student of Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, 71 Al-Farabi Avenue, 050040, Almaty, Kazakhstan

ORC ID: 0000-0001-5481-9212

E-mail: aisulu1997@mail.ru

УДК 691.544

МРНТИ 67.09.31

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-33-44>Одинцов Д.С.*¹, Суворов А.С.¹, Естемесов З.А.¹, Барвинов А.В.¹¹ТОО «ЦелСИМ» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, 050000, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Аннотация. Изученный нами белый портландцемент ПЦБ-1-500-Д0 состоит из следующих минералов, % мас.: алита – 50,4; белита – 20,0; целита – 0,9; фелита – 16,7; гипса – 7,0. Первые четыре минерала клинкерные, а последний вводится в цемент при его помоле.

При помощи рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что алит и белит имеют кристаллическую структуру, а фелит обладает стекловидной структурой. Аморфность фелита – результат резкого охлаждения водой высокотемпературного клинкера. В составе клинкера присутствуют примесные индивиды в виде ионов (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), которые входят в структуру клинкерных минералов; они не создают самостоятельных соединений и не остаются в свободном состоянии. Причем ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , возможно и Ti^{4+} , Mn^{2+} , в основном сосредотачиваются в структуре силикатных минералов, а Fe^{3+} и другие хромофоры – в составе алюмоферритов кальция. В силу этого величины межплоскостных расстояний (d) больше смещаются в сторону меньших и больших чисел, чем в сторону эталонных. Поэтому клинкерные минералы являются их твердыми растворами.

Физико-механические свойства изученного белого портландцемента ПЦБ-1-500-Д0 отвечают техническим требованиям согласно ГОСТу 965-89 «Портландцементы белые. Технические условия». Однако из-за большого содержания фелита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – 16,7% могут создаваться самостоятельные соединения типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$, что существенно снизит долговечность материалов и изделий, изготовленных на основе этого белого портландцемента. Поэтому настоятельно рекомендуется проверять все белые портландцементы, поступающие в РК, на изменение прочности, морозостойкости и коррозионной стойкости.

Ключевые слова: белый портландцемент, клинкерные минералы, химико-механические свойства, алит, белит, фелит, целит и гипс.

Одинцов Д.С.*¹, Суворов А.С.¹, Естемесов З.А.¹, Барвинов А.В.¹¹Құрылыс материалдарын сертификаттау-сынау орталық зертханасы, 050000, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

АҚ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТТІҢ ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аңдатпа. Біз зерттеген ақ портландцемент ПЦБ-1-500-Д0 келесі минералдардан тұрады, масса% :алит– 50,4; белит– 20,0; целит– 0,9; фелита– 16,7; гипс– 7,0. Алғашқы төрт жеке -клинкерминералдары, ал соңғысы – цементке оны ұнтақтау кезінде жеке енгізіледі.

Рентгендік фазалық талдау (XRF) көмегімен алит пен белиттің кристалдық құрылымы, алфелиттің шыны тәрізді құрылымы бар екені анықталды. Фелитаморфизмі жоғары температурадағы клинкердің сумен тез суытылуының нәтижесі. Клинкердің құрамында клинкер минералдарының құрамына кіретін иондар (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) түріндегі қоспалар бар; олар тәуелсіз байланыстар жасамайды және еркін күйде қалмайды. Оның үстіне Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , мүмкін Ti^{4+} , Mn^{2+} , иондары негізінен силикаттыминералдардың құрылымында шоғырланған. Ал Fe^{3+} және басқа хромофорлар кальций алюиноферриттерінің құрамында болады. Осыған байланысты жазық аралық қашықтықтардың (d) мәндері анықтамалық сандарға қарағанда кішірек және үлкен сандарға жылжиды. Сондықтан клинкерминералдары олардың қатты ерітінділері болып табылады.

Зерттелетін ақпортландцемент ПБЦ-1-500-Д0 физикалық-механикалық қасиеттері ГОСТ965-89 бойынша техникалық талаптарға сәйкес келеді. «Портландцементтердің түсі ақ. Техникалық талаптар». Алайда, фелиттің ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) жоғары мөлшерінің арқасында - 16,7%, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ типті тәуелсіз қосылыстар жасалуы мүмкін, бұл осы ақпортландцемент негізінде жасалған материалдармен бұйымдардың беріктігін айтарлықтай төмендетеді. Сондықтан Қазақстан Республикасына түсетін барлық ақпортландцементтердің беріктігінің, аяз бен даттануға төзімділігінің өзгеруін тексерген жөн.

Тірек сөздер: ақпортландцемент, клинкерминералдары, химия-механикалық қасиеттері, алит, белит, фелит, целит және гипс.

Odintsov D.S.^{*1}, Suvorov A.S.¹, Yestemesov Z.A.¹, Barvinov A.V.¹

¹Central Laboratory for Certification Testing of Building Materials,
050000, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

TECHNICAL AND CHEMISTRY PROPERTIES OF WHITE PORTLAND CEMENT

Abstract. The white Portland cement WPC-1-500-D0 has been studied by us and consists of the following minerals, wt%: alite – 50.4; belite – 20.0; celite – 0.9; felite – 16.7; gypsum – 7.0. The four of one minerals are clinker, and the last is involved into the cement during its grinding.

Using X-ray phase analysis (XRP), it has been found that alite and belite have a crystalline structure, and felite has a glassy structure. Amorphism of felite is the result of high-temperature clinker has been cooled rapidly with water. The composition of clinker contains impurity of individual ions in form (Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}), which are involved in the structure of clinker minerals; they do not create independent connections and do not remain in a free state. Moreover, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and possibly Ti^{4+} , Mn^{2+} ions are mainly concentrated in the structure of silicate minerals, while Fe^{3+} and other chromophores in the consistence of calcium alumino-ferrites. Because of this, the values of interplanar distances (d) are shifted towards smaller and larger numbers than the reference ones. According by this situation, clinker minerals are their solid solutions. The physical and mechanical properties of white Portland cement WPC-1-500-D0 meet the technical requirements in accordance with GOST 965-89. “White Portland cement. Technical Specifications”. However, due to the high content of felite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – 16.7%, independent compounds of the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ type can be created, which will significantly reduce the durability of materials and products made on the basis of this white Portland cement. Therefore, it is strongly recommended to check all white Portland cements entering the Republic of Kazakhstan for changes in strength, frost-resistance and corrosion resistance.

Key words: white Portland Cement, clinker minerals, chemistry and mechanical properties, alite, belite, felite, celite and gypsum.

Введение

Высокий темп жилого и промышленного строительства в РК предопределяет необходимость увеличения объема строительных материалов, отделочных работ, затрат на оплату рабочего труда, которые составляют 20% от общей стоимости объекта.

Одним из перспективных направлений получения отделочных материалов является их производство на основе белого портландцемента, поскольку, используя его, можно изготавливать белые, цветные, полимерные и другие сухие строительные смеси с функциональными добавками. Другим преимуществом белого портландцемента как компонента сухих строительных смесей является его повышенная марочная прочность 40–50 МПа и выше. Например, бассанит (полуводный гипс) ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) как самый распространенный компонент сухих строительных смесей имеет максимальную марочную прочность 25 МПа [1–4].

В настоящее время строительство в РК находится на этапе ускоренного развития, в связи с этим потребление белого портландцемента в качестве компонента сухих строительных смесей значительно увеличивается (иногда его используют в чистом виде). Между тем, как известно,

белый портландцемент в РК не производят, то есть он импортный, а применяют его на основе сопровождающей документации. Изученный нами белый портландцемент ПБЦ-1-500-Д0 произведен ТОО «Химторг» (Россия).

Очевидно: чтобы управлять его действием и рационально использовать в строительной индустрии, следует исследовать его физико-механические и физико-химические свойства, а также особенности гидратационного твердения.

Основные положения

В таблице 1 приведены сравнительные данные некоторых характеристик белого портландцемента ПБЦ-1-500-Д0 и обычного портландцемента ПЦ 500-Д0, из которых видно, что их объединяет только марочная прочность в возрасте 28 суток, прочность при изгибе составляет соответственно 6,6 и 7,4% МПа и при сжатии – 51,2 и 54,1% МПа [7]. По остальным главным свойствам они существенно отличаются, например:

- обжиг белого клинкера осуществлялся при 1600...1650 °С, а серого – при 1450–1475 °С;

Таблица 1 – Сравнительные данные некоторых характеристик белого портландцемента ПБЦ-1-500-Д0 и обычного портландцемента ПЦ 500-Д0

№	Наименование показателя	Значение показателей портландцементов	
		ПБЦ-1-500-Д0	ПЦ 500-Д0
1	Обжиг клинкера, °С	1600–1650 °С	1450–1475 °С
2	Содержание минералов в клинкере:		
	алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$)	35–50	55–58
	белит ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$)	35–50	11–18
	целит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$)	0,9–1,4	13–15
	фелит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	11–17	3–5
3	Сроки схватывания:		
	начало, 4 мин.	2–20	3–00
	конец, 4 мин.	3–50	4–10
4	Нормальная густота цементного теста, %	23,26	30,0
5	Тонкость помола по остатку на сите №008, %	8,6–11,9	1,0
6	Прочность при сжатии и изгибе при пропаривании, МПа	–	34,1
7	Прочность при сжатии и изгибе (нормальное твердение – 28 сут.), МПа, при:		
	изгибе	6,6	7,4
	сжатии	51,2	54,1
8	Вид мелющих шаров	белые природные валуны	углеродистая и легированная сталь [6]

• содержание алита и белита в белом клинкере почти равно (35...50%), содержание фелита достигает 11...17%, целита очень мало – 0,4...1,4%, а в сером клинкере эти минералы составляют соответственно 55...58%, 11...18%, 3...5% и 13...15%.

Между тем, известно, что:

- при присутствии модифицирующих добавок температуру обжига белого клинкера можно снизить до 1300–1500 °С [7];
- путем применения перспективных сырьевых материалов и эффективной технологии получения белого клинкера можно довести марочную прочность портландцемента до 77 МПа [8], а с добавками: 0,25% BaSO_4 – до 90 МПа [9]; 0,7% С-3 – до 100 МПа [10].

В работе [11] по нормальной густоте даются иные данные, отличающиеся от данных, указанных в таблице 1. У них она достигает 37,5%, то есть водопотребление исследованного белого портландцемента повышено. Такое расхождение по нормальной густоте белых портландцементов, по-видимому, кроется в различии их минеральных составов. Главным недостатком белого портландцемента является, как известно, низкая морозостойкость и коррозионная стойкость. Для повышения этих параметров авторы рекомендуют модифицировать белый портландцемент путем ввода в его состав гиперпластификатора в сочетании с редиспергируемым полимерным порошком «Vinnapas 4023 N». Если необходимо повысить водоудерживающую способность белого портландцемента, одновременно также морозостойкость и коррозионную стойкость, то в его состав следует вводить композицию из гиперпластификатора, редиспергируемого полимерного порошка и эфира целлюлозы.

При этом его коэффициент стойкости может достичь 0,84%.

Для получения супербелого и высокосортного белого цемента авторы работы [12] на основании теоретических исследований и экспериментальных опытных работ предлагают выполнение следующих условий:

1. Для получения супербелого цемента обжиг сырьевой смеси должен осуществляться в слабо восстановительной среде с его охлаждением при температуре 1450...1400 °С закалкой в воде; при этом содержание C_3A в клинкере должно быть не более 3...5%;

2. В случае когда содержание в сырьевой смеси Fe_2O_3 достигает 0,6%, $Mn_2O_3 \leq 0,03\%$, получение супербелого цемента возможно, если обжиг его осуществляется при слабо восстановительной среде, а охлаждение будет при температуре 1450...1400 °С закалкой в воде;

3. При содержании в сырьевой смеси 1% Fe_2O_3 , 0,25% TiO_2 и 0,025% Mn_2O_3 получение белого цемента пониженных сортов возможно при восстановительном обжиге, а отбеливание клинкера осуществляется в воде;

- Наиболее эффективной технологией производства супербелого и высокосортного белого цемента является сухой способ, при этом: среда должна быть слабо восстановительной; должны применяться печи с циклонными теплообменниками, где отсутствует металлическая цепная завеса, являющаяся источником оксида железа, загрязняющего клинкер; отбеливание горячего клинкера в воде; размол исходного сырья и помол полученного клинкера должен осуществляться белыми природными валунами.

Заканчивая анализ известных работ о белом цементе, должен заметить, что данная работа – первая в Казахстане в этой области.

Материалы и методы

Физико-механические свойства белого цемента ПЦБ-1-500-Д0 определяли по ГОСТу 310.2.3-76, ГОСТу 310.4-81, ГОСТу 30744-2001, ГОСТу 30108-94 и ГОСТу 965-89.

Рентгенографический анализ проб выполняли с помощью модернизированного дифрактометра ДРОН-3М на $Cu-K_\alpha$ излучении с программным обеспечением. Рентгенограммы и дифракционные характеристики пробы получены в интервале съемки 2θ (углов) от 10° до 70°; шаг – 0,050; скорость – 2 г/мин; максимальная интенсивность – 684 имп/сек.

Химический анализ проводился согласно ГОСТу 5382-2019 с привлечением еще рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, который осуществлялся на энергодисперсионном спектрометре «ЕДХ-800». Условия его работы: Rh; напряжение (кВ) – 30...50; ток (мА) – 100...1000; фильтр – нет; время – 60 сек.; среда – воздух.

Коэффициент белизны (отражения – КО) белого цемента определяли с помощью прибора ФОУ – фотометры объективные универсальные. В качестве эталонного образца для сравнения использовали химически чистый $BaSO_4$. Тогда КО белого цемента показывает в % по $BaSO_4$.

Результаты и обсуждение

В таблицах 2 и 3 представлены оксидный состав белого цемента и сравнительные данные

технических требований по ГОСТу 965-89, из которых видно, что исследуемый белый цемент отвечает техническим требованиям вышеуказанного нормативного стандарта. При этом содержание клинкерных минералов в составе цемента распределяется следующим образом: алит – 50,4%; белит – 20,0%; фелит – 16,7%; целит – 0,9%. Еще есть в составе белого цемента гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в количестве 7,0%, добавленный при его помоле, чтобы регулировать сроки схватывания цементного теста.

Таблица 2 – Оксидный состав белого цемента

Наименование оксидов	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	TiO ₂	SrO	MnO	CuO	Σ	НО, %
Содержание оксидов, %	68,2	23,3	4,56	3,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,02	0,02	100	1,3

Как видно из рентгенограммы (рисунок 1, стр. 38) и фрагмента дифракционной характеристики (таблица 4, стр. 38), в белом цементе присутствуют в основном дифракционные пики, характерные для алита и белита. При этом интенсивность дифракционных рефлексов, характерных для фелита, очень слабо представлена, хотя его содержание в цементе очень приличное (16,7%). Это обусловлено тем, что в процессе отбеливания клинкера C_3A почти полностью переходит в стекло из-за разного охлаждения. Целит на рентгенограмме также не фиксируется из-за резкого охлаждения расплава и малого его количества (0,9%).

Таблица 3 – Сравнительные данные технических требований к химическим показателям

№ п/п	Наименование показателей	Обозначение НД на методы испытаний	Норматив НД, %	Фактическое значение, %
1	Оксид магния (MgO), не более	ГОСТ 965-89, п. 13.11	4,0	Отсутствует
2	Нерастворимый остаток (НО), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.11	1.5	1.3
3	Содержание оксида серы (VI) (SO ₃), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.10	3.5	3,3
4	Содержание оксида железа (Fe ₂ O ₃), не более	ГОСТ 965-89, п. 1.3.11	0.45	0.3
5	Содержание оксида клинкерных минералов	Не регламентируется		
	Алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$)	-/-/-/-		50,4
	Белит ($\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$)	-/-/-/-		20,0
	Целит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$)	-/-/-/-		0,9
	Фелит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	-/-/-/-		16,7
6	Содержание двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),	Исходит из содержания (SO ₃) [п. 3]		7,0

Анализируя полученные физико-химические данные исследованного цемента, можно констатировать следующие внутрифакторные особенности:

- Некоторое искажение структуры алита и белита, в результате чего величины межплоскостных расстояний смещаются в сторону больших чисел по сравнению с величинами синтезированных эталонных образцов;

Это можно наблюдать по величинам изменения $d_{\text{C}_3\text{S}}$ и $d_{\text{C}_2\text{S}}$, например: наиболее интенсивные линии для этих минералов на рентгенограмме являются соответственно $d = 3,0306 \text{ \AA}$, плоскости 221 и $d = 2,7719 \text{ \AA}$ плоскости 122. Величина d_{221} и d_{122} эталонного алита составляет $d = 3,034 \text{ \AA}$, белита – $d = 2,785 \text{ \AA}$.

- Примесные оксиды, каковыми являются R_2O , TiO_2 , SrO , MnO , CuO и отчасти Fe_2O_3 , не остаются в свободном состоянии, не создают самостоятельных соединений (кроме Fe_2O_3), а входят в структуру клинкерных минералов;

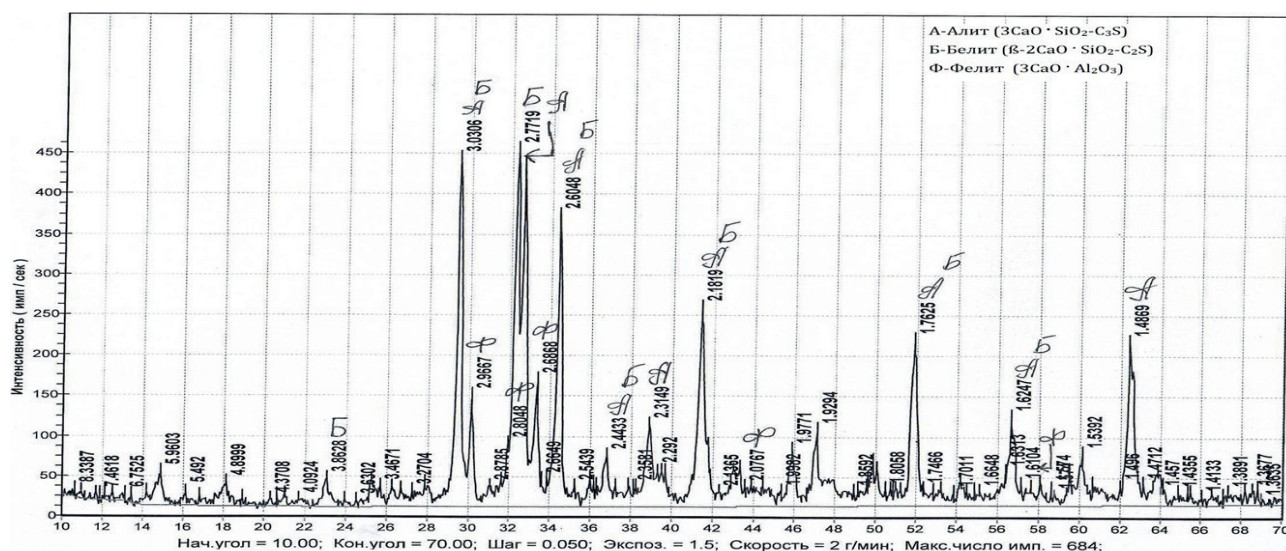


Рисунок 1 – Рентгенограмма белого цемента

Таблица 4 – Дифракционные рефлексы белого цемента

h\ (Alfa1)	Угол	Площадь	Полушир.	Интенс.	% Макс.	Межполск.	% Площ	ша/инт
1	10.600	0.03	10.0000	0	8.3387	0.3340	0.03	0.0028
2	10.937	1.23	5.6467	0	8.0824	0.2004	1.50	0.2179
3	11.689	0.76	6.1317	0	7.5645	0.2004	0.93	0.1234
4	11.850	0.02	8.3633	0	7.4618	0.2672	0.03	0.0028
5	12.100	0.02	9.3333	0	7.3082	0.3006	0.02	0.0022
6	12.492	0.83	7.7633	0	7.0795	0.2672	1.02	0.1074
7	13.100	0.02	9.3333	0	6.7525	0.3006	0.02	0.0018
8	13.450	0.07	10.6667	0	6.5775	0.3674	0.09	0.0070
9	14.200	0.12	17.3333	0	6.2318	0.5678	0.15	0.0070
10	14.850	10.24	26.2500	0	5.9603	0.8684	12.52	0.3902
11	16.125	1.69	12.0000	0	5.4920	0.4008	2.07	0.1411
12	16.793	0.53	12.6667	0	5.2749	0.4342	0.64	0.0416
13	18.088	6.73	18.7733	0	4.8999	0.6346	8.23	0.3586
14	18.950	0.02	10.0000	0	4.6791	0.3340	0.03	0.0022
15	20.300	1.21	6.8133	0	4.3708	0.2338	1.47	0.1771
16	20.649	0.09	14.0000	0	4.2978	0.4676	0.11	0.0063
17	21.000	2.67	9.1600	0	4.2267	0.3006	3.26	0.2915
18	21.697	0.28	10.0000	0	4.0924	0.3340	0.35	0.0284
19	23.004	6.22	25.1167	0	3.8628	0.8350	7.60	0.2475
20	23.943	2.68	634.9867	0	3.7135	21.2091	3.28	0.0042
21	24.500	0.68	7.3233	0	3.6302	0.2338	0.83	0.0928
22	25.242	6.98	24.1800	0	3.5252	0.8016	8.53	0.2887
23	25.672	2.85	16.3333	0	3.4671	0.5344	3.49	0.1746
24	26.250	5.66	16.1500	0	3.3921	0.5344	6.91	0.3502
25	26.700	2.80	14.4667	0	3.3359	0.4676	3.42	0.1934
26	27.245	0.91	21.3333	0	3.2704	0.7014	1.11	0.0426
27	27.850	4.23	27.2933	0	3.2007	0.9018	5.16	0.1548
28	29.447	76.67	316.4400	0	3.0306	10.5544	93.72	0.2423
29	30.097	20.87	103.8033	0	2.9667	3.4736	25.51	0.2011
30	31.042	5.53	17.4000	0	2.8785	0.5678	6.76	0.3177
31	31.572	8.15	17.6800	0	2.8314	0.6012	9.96	0.4610
32	31.878	3.89	28.5203	0	2.8048	0.9686	4.75	0.1364
33	32.267	79.09	281.5167	0	2.7719	9.4188	96.67	0.2809
34	32.645	81.81	288.1633	0	2.7407	9.6192	100.00	0.2839
35	33.319	29.72	103.8850	0	2.6868	3.4736	36.32	0.2861
36	33.600	1.92	22.4367	0	2.6649	0.7348	2.34	0.0855
37	33.891	4.53	28.2600	0	2.6427	0.9352	5.54	0.1602
38	34.400	64.96	267.8800	0	2.6048	8.9512	79.40	0.2425
39	35.250	0.06	25.3333	0	2.5439	0.8350	0.07	0.0022
40	35.992	7.25	19.4133	0	2.4931	0.6346	8.86	0.3732
41	36.196	0.65	30.0000	0	2.4795	1.0020	0.79	0.0216
42	36.280	5.63	2993.6286	0	2.4740	100.0000	6.88	0.0019
43	36.752	14.72	40.9017	0	2.4433	1.3694	17.99	0.3598
44	37.249	0.43	24.6667	0	2.4119	0.8350	0.52	0.0173
45	37.882	5.01	18.4000	0	2.3730	0.6012	6.13	0.2724
46	38.130	12.75	13.4267	1	2.3581	0.4342	15.58	0.9494
47	38.145	0.81	429.6913	0	2.3572	14.3621	0.99	0.0019
48	38.869	24.40	68.3400	0	2.3149	2.2712	29.82	0.3570
49	39.274	4.27	24.1583	0	2.2920	0.8016	5.22	0.1767
50	39.477	7.35	26.5100	0	2.2807	0.9018	8.98	0.2771

Таким образом, вход примесных элементов в структуру минералов и резкое охлаждение клинкерного расплава водой предопределяют возникновение искаженной конструкции кристаллической решетки минералов белого цемента. При этом интересен тот факт, что резкое охлаждение расплава в основном оказывает влияние на алюминатсодержащие составляющие (C_3A , C_4AF и др.), чем на алит и белит, то есть при этом процессе, например, ранее образовавшийся кристаллический C_3A почти полностью переходит в стеклофазу, из-за чего он (C_3A) на рентгенограмме слабо фиксируется. Клинкерные минералы на белом цементе по сути являются их твердыми растворами.

По поводу влияния вхождения примесных ионов (в особенности Fe_2O_3 , наиболее красящего материала) в состав клинкерных минералов и резкого охлаждения расплава водой на белизну белого цемента авторы работы [12] собирают следующие исследования (исходя из данных, полученных с помощью ядерно-гамма-резонансной спектроскопии [ЯГРС]):

1. При отсутствии C_3A в составе клинкера хромофорные ионы Fe, Mn, Ti будут находиться в структуре C_3S и C_2S (в виде $C_3S:F$ и $C_2S:F$), что приводит к уменьшению коэффициента отражения до 54,8% и 70,8% соответственно при медленном его охлаждении на воздухе и при закалке в воде;
2. При содержании $C_3A = 1,0\%$ в результате перехода части Fe^{3+} из $C_3S:F$ и $C_2S:F$ в C_3A белизна цемента повышается и при этом КО достигает соответственно 58,7 и 77,9% ;
3. При содержании $C_3A = 3,0\%$ Fe^{3+} почти полностью переходит из $C_3S:F$ и $C_2S:F$ в его состав, в результате чего КО повысится еще больше – 74,2 (при охлаждении на воздухе) и 86,2% (при закалке в воде);
4. Дальнейшее увеличение C_3A до 5...15% уже мало влияет на величину КО, которая будет находиться в пределах 70,4...73,6% при охлаждении клинкера на воздухе и 81,9...85,7% при закалке водой;
5. При любом содержании (или отсутствии) C_3A КО белитовых клинкеров на 1,5...3,5% ниже алитовых, причем с увеличением содержания C_3A количество алита в клинкере повышается, а белита – уменьшается.

Сам алит является твердым раствором минерала $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S) с химической формулой $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ ($C_3S:A:M$), содержание в нем Al_2O_3 может достичь 1% , а MgO – 2,2%. Кроме того, в нем может содержаться оксид железа (0,5...1,5%), хрома (0–1%), марганца (0–3%), а также оксиды калия и т.д. [13].

Исходя из вышеуказанных данных, можно предполагать, что миграция примесных ионов (Fe_2O_3 , R_2O , TiO_2 , SrO , MnO и CuO) между алитом, фелитом и другими клинкерными минералами и стеклофазой будет постоянно происходить в расплаве и в процессе резкого охлаждения водой, которая может прекращаться с формированием камнеподобного клинкерного гранула. Затем вновь начинается миграционный процесс примесных элементов при его помоле и при гидратационном твердении цемента (бетона) в течение долгих лет.

В таблице 5 приведены физико-механические свойства исследованного белого цемента ПЦБ-1-500-Д0, полученные в результате выполнения технических требований соответствующих стандартов. При этом получены следующие данные:

- обладает повышенной дисперсностью: тонкость помола по проходу через сито № 008 составляла 99,9%;
- водопотребность выше среднего: нормальная густота цементного теста равно 29,2%;
- нормальнотвердеющий, поэтому начало схватывания теста равна 1-05 час-мин., конец – 3-40 час-мин.;
- принадлежит к II группе по эффективности пропаривания (прочность – 29,9 МПа), а марочная прочность при изгибе достигает 6,0 МПа, при сжатии – 50,5 МПа;
- истинная плотность равна 3,03 г/см³, насыпная – 1040 кг/см³, удельная эффективная активность естественных радионуклидов – 13,0 Бк/кг;
- белизна в % на $BaSO_4$ – 83% (первый сорт).

Согласно ГОСТу 22266-2013 для нейтрализации 3% C_3A в состав портландцемента следует

вводить 2,7% SO_3 , а это 5,7% гипса, при этом C_3A , взаимодействуя с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образует эттрингит – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$, который в твердеющей системе со временем переходит в $CaSO_4 \cdot 14H_2O$. В результате этих химических реакций регулируются сроки схватывания цементного теста, фелит и гипс, т.е. их соотношение в бетоне не остается в свободном состоянии (иногда сразу же снижается долговечность бетона, изделий и конструкций). Поэтому портландцементы, отвечающие техническим требованиям ГОСТа 31108-2020, ГОСТа 22266-2013 и др., строго регламентируют содержание в них фелита в составе клинкера и гипса, вводимого в состав цемента при его помоле, то есть соотношение C_3A : SO_3 в цементе должно быть равно 1,1.

Таблица 5 – Физико-механические свойства белого цемента ПЦБ-1-500 Д0

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	Обозначение НД на методы испытаний	Норма по НД ГОСТ 965-89	Фактическое значение	Примечание
1	2	3	4	5	6
ПЦБ-1-500 Д0					
1	Тонкость помола по проходу через сито № 008, %	ГОСТ 310.2-76	Не менее 85	99,9	
2	Нормальная густота цементного теста, %	ГОСТ 310.3-76	Не нормируется	29,2	
3	Сроки схватывания, час-мин: начало конец	ГОСТ 310.3-76	Не ранее 00-45 Не позднее 10-00	1-05 3-40	
4	Предел прочности при сжатии после пропаривания, МПа	ГОСТ 310.4-81	От 28 до 32	29,9 (II группа по эффективности пропаривания для ПЦ 500)	
5	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа, изгибе сжатии	ГОСТ 310.4-81	5,9 49,0	6,0 50,5	
6	Истинная плотность, г/см ³	ГОСТ 30744-2001	Не нормируется	3,03	
7	Насыпная плотность, кг/м ³	–	Не нормируется	1040,0	
8	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	ГОСТ 30108-94	До 370	13,0	I класс – для всех видов строительства
9	Белизна в % по $BaSO_4$	ГОСТ 965-89	Не менее 80	83	Первый сорт

Согласно же техническим требованиям ГОСТа 965-89 «Портландцементы белые» содержание SO_3 в их составе должно быть не более 3,5% по массе. Следовательно, если SO_3 переводить на гипс, то содержание последнего в составе белого портландцемента должно быть не более 7,5% по массе. На такое содержание гипса в белом цементе, содержание C_3A в белом клинкере должно быть не более 3,9%. Причем содержание C_3A в составе белого цемента не регламентируется. Поэтому (или по иным причинам) содержание C_3A в составе белого цемента в широких пределах: в [8] – 10,7%; в [9] – 15,4%; в [12] – 0...15% и в [5] – 11...17%. Получается диспропорция между содержанием

C_3A и SO_3 в белом цементе. Возможно, из-за этого белый цемент и изделия на его основе имеют низкую морозо- и коррозионную стойкость [11]. Кроме того, при резком охлаждении большая часть C_3A переходит из кристаллического в стекловидное состояние. При этом возникает вопрос: как взаимодействует стекловидный фелит с гипсом – полностью или частично?

Заключение

Изучены основные физико-химические и физико-механические свойства импортного белого портландцемента, представленного на рынке Казахстана. Показано, что он состоит из кристаллических клинкерных минералов алита и белита в количестве соответственно 50,4% и 20,0%. Третьим индивидом его является фелит с аморфной (стекловидной) структурой в количестве 16,7%. Кроме них в нем присутствует клинкерный минерал целит в количестве 0,9% и гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) – 7,0%, добавленный при помоле цемента для регулирования сроков схватывания цементного теста.

Все клинкерные минералы являются их твердыми растворами. Поэтому величина межплоскостных показателей (d) на рентгенограмме смещается в сторону больших и меньших чисел в результате внедрения в их структуру примесных элементов. Так или иначе образование твердых растворов способствует деформации структуры клинкерных минералов, что приводит к снижению их КО.

Белизна по $BaSO_4$ у исследованного цемента достигает 83%, следовательно, Fe_2O_3 и другие хромофоры в основном находятся в структуре C_3A и C_4AF . А вот элементы R^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} (отчасти Ti^{4+}) будут находиться в основном в структуре алита и белита.

Физико-механические свойства изученного белого цемента отвечают техническим требованиям ГОСТа 965-89. Однако в литературе нет ответа:

- Почему он имеет низкую морозо- и коррозионную стойкость? причины?

- Содержание C_3A в белом цементе может достигать 17% по массе, а гипса – не более 7,5%; такое количество гипса может нейтрализовать только 8,3% C_3A , оставшаяся часть: $17 - 8,3 = 8,7\%$ может создать самостоятельное нежелательное гидратное соединение, новообразование типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ в твердеющих системах, поскольку этот индивид имеет крайне неустойчивое свойство, что приводит к снижению прочности и долговечности материалов и изделий на основе белого цемента при их эксплуатации.

В связи с этим белые цементы, поступившие в Казахстан, рекомендуется испытывать (проверять) на долговечность, включая морозо- и коррозионную стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Корнеев В.И., Зозуля П.В. Сухие строительные смеси (состав, свойства). – М.: ООО «РИФ «Стройматериалы», 2010. – 320 с.
- 2 ГОСТ 965-89. Портландцементы белые. Технические условия.
- 3 ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия.
- 4 Шаяхметов Г.З., Солтамбеков К.Т., Естемесов З.А. Современные сухие строительные смеси. – Алматы, ЦелСИМ, 2001. – 325 с.
- 5 Дуда В. Цемент / Под ред. Б.Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
- 6 Череповский С.С., Алешина О.К. Производство белого и цветного портландцемента. – М., 1964. – 127 с.
- 7 Изобретение к патенту RU 2752767 C1. МПК C04B 7/42 (2006.01) и C04B 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента. Д.А. Мишин, С.В. Ковалев.
- 8 Санина К.Е. Перспективы использования отходов при производстве белого цемента : Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых ВГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: ВГТУ, 2017. – С. 40–45.
- 9 Посохова М.В. Изучение влияния вида и состава добавок на формирование фаз при обжиге клинкера белого цемента : Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых ВГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: ВГТУ, 2015. С. 30–37.

- 10 Набиуллина Л.К., Потапова Е.Н. Влияние различных добавок на прочность белого цемента // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 7/100. – С. 30–34 .
- 11 Потапова Е.Н., Голубева О.А. Долговечность изделий из белого цемента // Сухие строительные смеси. Россия. – 2014. – №4. – С. 18–22.
- 12 Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента. – М.: «ООО РИФ «Стройматериалы», 2014. – 152 с.
- 13 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

REFERENCES

- 1 Korneev V.I., Zozulya P.V. (2010) Sukhie stroitel'nye smesi (sostav, svoistva), Moscow, ООО “RIF “Stroimaterialy”, 320 p.
- 2 GOST 965-89. Portlandsementy belye. Tekhnicheskie usloviya.
- 3 GOST 125-2018. Vyazhushchie gipsovye. Tekhnicheskie usloviya.
- 4 Shayakhmetov G.Z., Soltambekov K.T., Estemesov Z.A. (2001) Sovremennyye sukhie stroitel'nye smesi. Almaty, Tselsim, 325 p.
- 5 Duda V. Tsement (1981). Moscow, Stroizdat, 464 p.
- 6 Cherepovskii S.S., Aleshina O.K. (1964) Proizvodstvo belogo i tsvetnogo portlandtsementa. Moscow, 127 p.
- 7 Izobretenie k patentu RU 2752767 S1. MPK S04V 7/42 (2006.01) i S04V 7/44 (2006.01). Sposob polucheniya klinkera belogo tsementa. D.A. Mishin, S.V. Kovalev.
- 8 Sanina K.E. (2017) Perspektivy ispol'zovaniya otkhodov pri proizvodstve belogo tsementa. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchenykh VGTU im. V.G. Shukhova. Belgorod, VGTU, pp. 40–45.
- 9 Posokhova M.V. (2015) Izuchenie vliyaniya vida i sostava dobavok na formirovanie faz pri obzhige klinkera belogo tsementa. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchenykh VGTU im. V.G. Shukhova. Belgorod, VGTU, pp. 30–37.
- 10 Nabiullina L.K., Potapova E.N. (2009) Vliyanie razlichnykh dobavok na prochnost' belogo tsementa // Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii, vol. 23, no 7/100, pp. 30–34.
- 11 Potapova E.N., Golubeva O.A. (2014) Dolgovechnost' izdelii iz belogo tsementa // Sukhie stroitel'nye smesi. Rossiya, no 4, pp. 18–22.
- 12 Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Golovanova S.P. (2014) Teoreticheskie osnovy belizny i okrashivaniya keramiki i portlandtsementa. Moscow, ООО “RIF “Stroimaterialy”, 152 p.
- 13 Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. (1981) Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv. Moscow, Vysshaya shkola, 335 p.

Сведения об авторах

Естемесов Заткали Айранбаевич

Доктор технических наук, профессор, директор ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Одинцов Даниил Сергеевич (автор для корреспонденции)

Инженер физико-механических испытаний, ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Барвинов Андрей Владимирович

Кандидат технических наук, начальник отдела сертификации ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Суворов Александр Сергеевич

Инженер РФА спектроскопии ТОО «ЦелСим» – Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, ул. Рыскулова, 95, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru,

Авторлар туралы мәліметтер

Естемесов Заткали Айранбаевич

Техника ғылымдарының докторы, профессор, «ЦелСим» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынау орталық зертханасының директоры, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Одинцов Даниил Сергеевич (корреспонденция авторы)

«ЦелСим» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынақтардың орталық зертханасының физика-механикалық сынау инженері, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Барвинов Андрей Владимирович

Техника ғылымдарының кандидаты, «ЦелСим» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынақтардың Орталық зертханасының сертификаттау бөлімінің бастығы, Рысқұлов 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Суворов Александр Сергеевич

«ЦелСим» ЖШС құрылыс материалдарын сертификаттық сынау орталық зертханасы РФА-спектроскопия инженері, Рысқұлов көшесі, 95, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCIDID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru

Information about authors

Estemesov Zatkali Airanbaevich

Doctor of Technical Sciences, Professor, Headmaster of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-8725-3735

E-mail: tselsim@mail.ru

Odintsov Daniil Sergeevich (corresponding author)

Laboratory-engineer, engineer of mechanical-test department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-9458-5000

E-mail: danila.odintsov@inbox.ru

Barvinov Andrei Vladimirovich

Candidate of Technical Sciences, Headmaster in Certification Department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-5290-4296

E-mail: tselsim@mail.ru

Suvorov Aleksandr Sergeevich

Laboratory-engineer, engineer of X-Ray spectroscopy department of “Central Laboratory of Tests and Certification Construction Materials”, 95 Ryskulov St., 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-7259-3835

E-mail: alekssuvorov00@mail.ru

UDC 547-38

IRSTI 31.17

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-45-53>

Tursynbek S.Ye.^{*1}, Rafikova Kh.S.¹, Akimbek A.O.¹, Kamshyger Ye.¹, Jamalova G.A.¹, Naukanova M.N.²

¹School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Science of Industrial and Natural Processes, Campus of Saint-Etienne 158, Saint-Etienne, France

*E-mail: erzhanovnasss@gmail.com

UWAVE-2000 AS AN EFFECTIVE EQUIPMENT FOR THE MICROWAVE ASSISTANT SYNTHESIS OF N,N-DIETHYL-2-(MESITYLAMINO)-N-BENZYL-OXOETHANAMONIUM CHLORIDE – A COMPOUND WITH PLANT GROWTH REGULATING ACTIVITY

Abstract. The synthesis of N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride was carried out by N-alkylation with traditional method and using microwave and ultrasonic activation. The synthesized ionic compound is characterized by IR, NMR ¹H and ¹³C methods, and its growth-stimulating activity has been tested on Zea Mays L. maize seeds. The synthesis of N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride using unconventional methods such as microwave and ultrasonic activation resulted in higher yields in a shorter period of time than traditional method. The highest yield (98%) was achieved by microwave activation of UWAVE-2000 in a very short time, while in the classical case it was lower and the reaction time was twenty-four times longer. The synthesized ionic compound positively influenced the germination and growth energy of maize seeds. In samples treated with solution N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanaminium chloride of mould lesions was not so many, so, the treatment of maize seeds with trimecaine benzyl chloride not only stimulates the plant growth, but also prevent fungi mould formation.

Key words: trimecaine, ionic compound, microwave irradiation, ultrasound activation, maize, germinating capacity, germination energy, fungi mould.

Тұрсынбек С.Е.^{*1}, Рафикова Х.С.¹, Әкімбек А.Ө.¹, Қамшыгер Е.¹, Джамалова Г.А.¹, Науканова М.Н.²

¹Сәтбаев атындағы Химиялық және биохимиялық инженерия мектебі, Алматы қ., Қазақстан

²Өнеркәсіптік және табиғи процестер туралы ғылым,

Сент-Этьен кампусы 158, Сент-Этьен, Франция

*E-mail: erzhanovnasss@gmail.com

UWAVE-2000 ТИІМДІ МИКРОТОЛҚЫН ӘДІСІМЕН ӨСІМДІКТЕРДІҢ ӨСУІН РЕТТЕЙТІН БЕЛСЕНДІЛІГІ БАР ҚОСЫЛЫС -N, N-ДИЭТИЛ-2-(МЕЗИТИЛАМИНО)-N-БЕНЗИЛ-ОКСОЭТАНАМОНИЙ ХЛОРИДІН СИНТЕЗДЕУ

Аңдатпа. N,N-Диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамоний хлориді синтезі қалыпты жағдайда N-алкилдеу арқылы және микротолқынды сәулелену мен ультрадыбыстық жандандыруды қолдану нәтижесінде жүзеге асырылды. Синтезделген иондық қосылыс ИҚ, ¹H және ¹³C ЯМР көмегімен сипатталды. Өсу-стимуляторлық белсенділігі Zea Mays L. жүгері тұқымдарында сыналды. Микротолқынды және ультрадыбыстық жандандыру сияқты дәстүрлі емес әдістерді қолдану арқылы, N,N-Диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамоний хлориді синтезі, әдеттегі әдіске қарағанда қысқа мерзімде жоғары шығымда нәтиже көрсетті. Ең жоғары шығым, өте қысқа уақыт ішінде UWAVE-2000 микротолқынды күшейтіп қолдана отырып алынды. Ал классикалық жағдайда шығым төмен, реакция уақыты жиырма төрт есе көп болды. Синтезделген иондық қосылыс бақылаумен салыстырғанда жүгері тұқымының өну және өсу энергиясына жақсы әсер етті. N,N-диэтил-

2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамоний хлоридінің ерітіндісімен өңделген үлгілерде зақымдану ошақтары аз болды. Сондықтан жүгері тұқымын тримекаин бензилхлоридімен өңдеу өсімдіктің өсуін ынталандырып қана қоймайды, сонымен қатар зең саңырауқұлақтарының пайда болуына жол бермейді.

Тірек сөздер: тримекаин, иондық қосылыс, жүгері, микротолқын, ультрадыбыс, өсу белсенділігі.

**Турсынбек С.Е.^{*1}, Рафикова Х.С.¹, Акимбек А.О.¹, Камшыгер Е.¹, Джамалова Г.А.¹,
Науканова М.Н.²**

¹Школа химической и биохимической инженерии Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

²Наука о промышленных и природных процессах,

Кампус Сент-Этьен 158, Сент-Этьен, Франция

*E-mail: erzhanovnasss@gmail.com

UWAVE-2000 КАК ЭФФЕКТИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛН N,N-ДИЭТИЛ-2-(МЕЗИТИЛАМИНО)- N-БЕНЗИЛ-ОКСОЭТАНАМОНИЯ ХЛОРИДА – СОЕДИНЕНИЯ С РОСТСТИМУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ

Аннотация. Синтез N,N-Диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамония хлорида проводили в обычных условиях путем N-алкилирования и с использованием микроволновой и ультразвуковой активации. Синтезированное ионное соединение охарактеризовано методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C, его ростостимулирующая активность проверена на семенах кукурузы Zea Mays L. Синтез N,N-Диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамония хлорида с использованием нетрадиционных методов, таких как микроволновая и ультразвуковая активация, привел к более высоким выходам за более короткий период времени, чем при использовании традиционных методов. Самый высокий выход был получен при микроволновой активации (98%) UWAVE-2000 за очень короткое время, в то время как в классическом случае выход был ниже, а время реакции было в двадцать четыре раза больше. Синтезированное ионное соединение положительно влияло на всхожесть и энергию роста семян кукурузы по сравнению с контролем. В образцах, обработанных раствором N,N-Диэтил-2-(мезитиламино)-N-бензил-оксоэтанамония хлорида, плесневых поражений было не так много, поэтому обработка семян кукурузы бензилхлоридом тримекаина не только стимулирует рост растений, но и предотвращает образование плесневых грибов.

Ключевые слова: тримекаин, ионное соединение, кукуруза, микроволны, ультразвук, ростостимулирующая активность.

Introduction

The traditional methods of synthesis that warms up reactions mix with conventional equipments, like a heating mantle, are not optimal for the yield of reaction, as a result of the hot surface of the reaction vessel, reagents, products and solvents decompose over time [1]. An efficient synthetic method that is getting more useful present days is microwaves (MW) irradiation [2]. The first publication about using microwave irradiation in organic synthesis was reported in 1986 by Smith et al [3]. Also, the use of ultrasound activation (US) can decrease reaction times, resulting in high yield, increased selectivity, and pure products in various applications of synthetic organic chemistry [4,5]. The US activation was used to accelerate many kinds of synthetic organic reactions [6,7].

Main provisions

Maize (Zea mays L.) is the third most important food crop globally after wheat and rice. In sub-Saharan Africa, tropical maize has traditionally been the main staple of the diet; 95 % of the maize grown is consumed directly as human food and as an important source of income for the resource-poor rural population [8].

Potassium, nitrogen, phosphorus fertilizers were previously used to stimulate maize growth [9]. It

was found that ionic compounds of trimecaine also show growth stimulating activity, furthermore, these ionic compounds were found to be non-toxic, which make it promising sustainable and environmentally friendly growth stimulants. Herein we report about the synthesis and growth regulating activity of new ionic compound obtained via N-alkylation of trimecaine.

Methods and materials

The melting point of ionic compound was measured in an open capillary tube on an OptiMelt (Stanford Research System). The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded using a NMReady 60 MHz spectrometer at 25 or 30°C by using CDCl_3 as a solvents. IR spectrum was recorded on a spectrometer «Nicolet 5700 FT-IR» using KBr pellets. The progress of reaction and purity of product were checked using the TLC method on silica gel plates (SigmaAldrich®, Germany) with iodine vapors development. The diethylether : ethanol mixtures (4:1 V/V and 5:1 V/V) were used as eluents. The TLC spots on the developed plates were observed in UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$). All the reactants and solvents from SigmaAldrich®. An ultrasonic probe from Cole Parmer (50–60Hz, 0–240W) and a domestic U-WAVE-2000 generator (0–2000W) were used for the reaction. The separation and purification of substances was carried out by crystallization from appropriate solvents.

U-Wave 2000 have a three energy sources – microwave, ultrasonic, and ultraviolet irradiation can be free combined and work together, and software control timing on and off, achieving the synergistic effect by multi energies. UWave-2000 adopts immersion ultrasonic launcher, with an adjustable scope of ultrasound power: 0 – 800W, frequency of 28KHZ, and automatic frequency sweeping and frequency locking. With two sets of ultraviolet source (standard UV lamp power is 300W, dominant wavelength is 365nm, while optional UV lamp power is 100W, and dominant wavelength is 254nm), it can conduct selective photochemical research. UWave-2000 is equipped with multiple reaction vessels, 50-2000ml glass flasks can meet the routine use, and optional multi-standards quartz reaction flasks can meet photochemical reaction under the ultraviolet radiation.

N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamine (trimecaine base) was synthesized from commercially available hydrochloride by neutralization. The equation for the synthesis of N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride from trimecaine base is given in Figure 1.

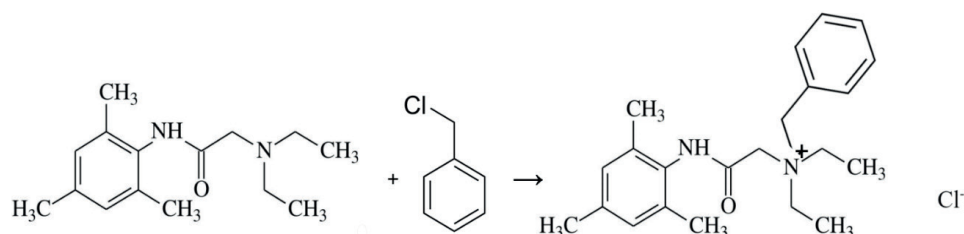


Figure 1 – Synthesis of N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride

Synthesis of the ionic compound was performed in the classical conditions and using microwave, ultrasound activation. The reaction time of trimecaine base with benzylchloride in conventional conditions (reflux in acetonitrile) and using ultrasound and microwaveactivation presented in Table 1 (Trimecaine:benzyl chloride mole ratios 0.01:0.011). After the completion of the process, the volume of the solution was halved by evaporation and cooled. The resulting isolated product was separated and purified by crystallization, and the purity of the product was checked by TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (4:1) as eluent.

Synthesis, spectral and other data for the N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl- oxoethanamonium chloride.

Into the 100 ml flask 15 ml of acetonitrile was added and 0.01 mol of trimecaine base was dissolved. Thereafter the solution of 0.011 mol benzyl chloride was added and the resulted solution was kept under the reflux in conventional method (78–82°C). The same mixture of solution were used in unconventional

methods and the reaction mixture was placed in a US reactor and the contents reacted under US conditions characterized by the following parameters: US = 240 W at 30–40 °C, while the same type reaction mixture was placed in a UWAVE reactor and the contents reacted under MW conditions.

After recrystallization, the product is light yellow crystals. M.p. 171–173 °C. IR (KBr), cm^{-1} : 3173 (N-H), 1693 (C=O amide), 1528 ($\text{C}_{\text{aromatic}}=\text{C}_{\text{aromatic}}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25°C) δ , ppm: 162.51 (s, C=O); 136.75 (s, CH_3); 135.20 (s, CH_3); 131.27 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{NH}$); 129.02 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}$); 59.05 (s, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^+$); 57.94 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 48.42 (s, N^+-CH_3); 21.03 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 18.55 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 8.37 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C) δ , ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s, $\text{H}_{\text{aromatic}}$); 4.27 (s, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^+$); 3.53, 3.54, 3.55 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 3.16 (s, N^+-CH_3); 2.19 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 2.08 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 1.30, 1.26, 1.24 (t, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OI}$, %: C, 52.77; H, 7.64; N, 6.48; O, 3.70; I, 29.40. Found %: C, 51.81; H, 7.89

The synthesized compound was tested for germination energy and capacity with maize seeds. For this goal, 10^{-2} % (by mass) solution was prepared with the synthesized ionic compound. All dishes and other accessories were sterilized and kept in a laboratory oven 120 °C for 40 min. Maize seeds were sterilized with 90% ethanol for 6–8 min and washed three times with distilled water. For each assay, 10 Petri dishes were taken for control and 50 dishes (20 seeds per dish) for each compound solution. The seeds were planted immediately after storage at a given temperature. The seeds were placed so that they did not touch each other or the walls. The filter paper under the seeds was moistened with water for control and solutions of ionic compounds for testing. The samples prepared in this way were placed in a light-proof cabinet with a temperature of 22 to 25 °C. The germination energy and germinating capacity were evaluated in accordance with the standard. The germinated seeds were counted twice, that is, four and seven days after planting. For each batch of 100 seeds, the normally sprouted seeds are counted, considering the initial and final calculations. If the germination results of individual batches did not exceed the standard deviation, the batches were considered comparable. The result was the determination of the arithmetic mean with an accuracy of 1%.

Results and discussion

In comparison with the traditional method (thermal activation), the using of microwave and ultrasound is a favorable method in organic synthesis, the acknowledgments has increased significantly in recent years in an attempt to understand the mechanism of action. Many applications in organic synthesis have made microwaves and ultrasound appealing for many researchers, and they are increasingly used in organic synthesis. These unconventional methods have turned out to be a good tool for achieving high yields and reducing reaction time. The results of the alkylation reaction conducted in this work under various reaction conditions confirmed the trends in the literature, and the results obtained collected and presented in table 1.

Table 1 –The parameters of the reaction

Synthesis/reaction conditions	Time/min	Yield, %
Classic method	240	58%
US activation	120	56%
MW activation	10	98%

The highest isolated yield is reached under microwave irradiation in the shortest time, while in classical method the reaction time was twenty four times greater with a lower yield. Ultrasound activation showed approximately the same results, but the reaction rate was faster. To study the effect of synthesized ionic compound to germination energy and germinating capacity of maize seeds, experiments were conducted with 1 solution (concentration 10^{-2} %). The mean value of the results of 1 on the effect of germination energy and capacity of maize seeds with control (water) is presented in Table 2.

Table 2 – The results of germination energy and the degree of damage by mold fungi of maize seeds

(concentration of solutions are 10^{-2} %; root length and shoot length in cm)

Solutions	2 days	3 days	4 days	5 days	6 days	7 days	The degree of damage by mold fungi
Water	1	81	84	83	82	82	medium
Commercial Growth stimulator Akpinol		91	91	92	92	92	severe
N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride		91	93	93	92	91	low

According to the results of the experiment, based on the data on the energy of germination and germinating capacity, as well as the degree of damage by mold fungi, we assume that N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride exhibits growth-promoting activity comparable with the commercial plant growth regulator. The germinating capacity energy and germination of seeds treated with a solution of the substance N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride are 93%, and the degree of damage by mold fungi is fixed at the “low” level. An average of energy of germination and germinating capacity was found. This is shown below in Figure 2 for the investigated substances.

Points scored

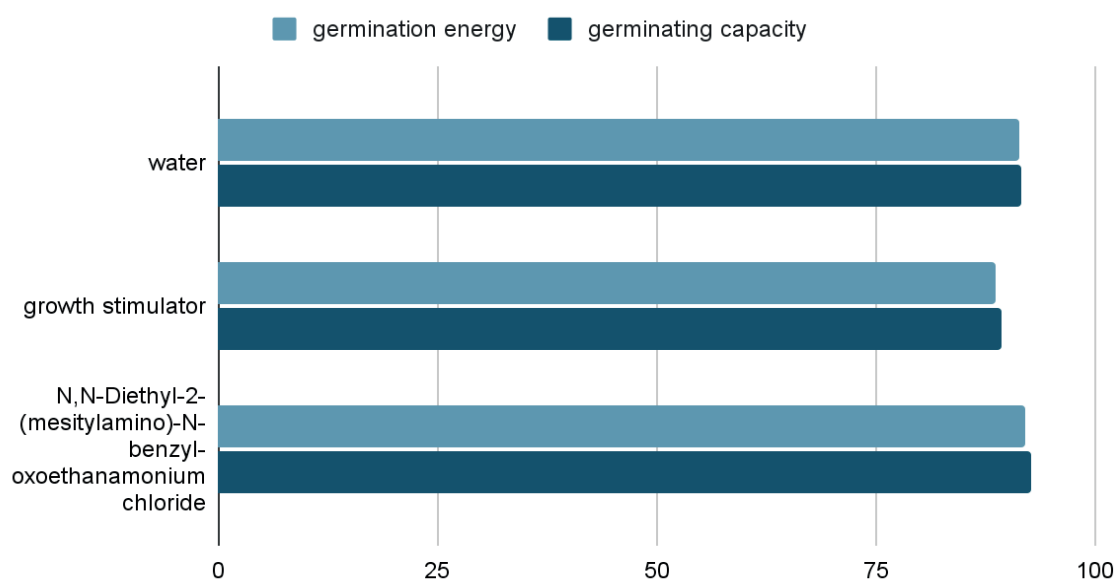


Figure 2 – An average of energy of germination and germinating capacity of water, commercial plant growth stimulator Akpinol and N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride for maize seeds

The seed sprouts of trimecaine benzyl chloride were significantly stronger and longer. In the first days of the experiment, the seeds treated with water grew very slowly. The samples treated with a solution of the growth stimulant Akpinol were drowned in mold. Figure 3 shows the average value for fungi mould damage.

Points scored

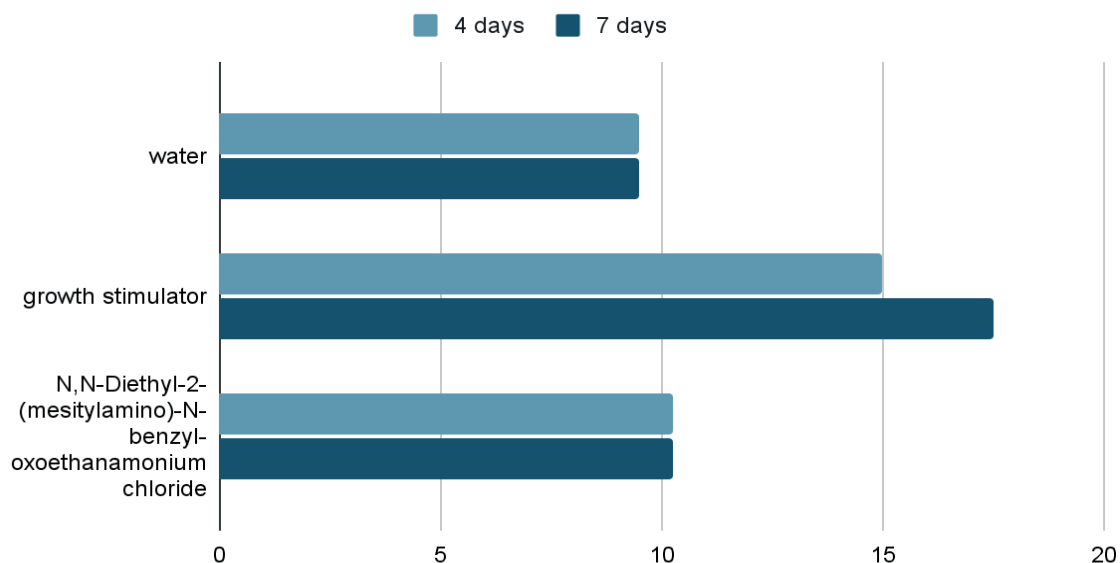


Figure 3 – Average value for fungi mould damage when maize seeds were treated with water, commercial plant growth stimulator Akpinol and N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride

During the observation, mouldy spots appeared on the filter paper, which later grew into a mould blanket that enveloped the entire cup. The growth stimulant Akpinol was distinguished by a high degree of damage to fungi mould. In samples treated with solution N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride of mould lesions was not so many, mostly seeds are characterised by blackening. So, the treatment of maize seeds with trimecaine benzyl chloride not only stimulates the plant growth, but also prevents fungi mould formation.

Conclusion

Using the UWAVE-2000 with microwave and ultrasound activation, ionic compound N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride, trimecaine benzyl chloride, was isolated with a higher yield 98% (MW activation) in a more shorter time 60 min than the traditional method (thermal activation). The product with the highest yield is isolated under microwave irradiation, while in conventional method the yield was lower, 58%, and reaction time was twenty four times greater. The synthesized ionic compound better affected the germination energy and capacity for maize seeds compared with control. The germination energy in control (water) was 82% while in ionic compound studied it was 91%. The average value for fungi mould damage for control – 15-17,5 which is significantly larger than for the ionic compound studied – 10,25. So, the ionic compound N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-benzyl-oxoethanamonium chloride can be recommended for the further study as a potent plant growth stimulator which simultaneously prevents fungi mould growth.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of Kazakhstan [AP08857516].

Conflict of Interest: The authors declare that they have no competing interests

REFERENCES

- 1 Shah J.J., Krishnapriya Mohanraj. Comparison of Conventional and Microwave-assisted Synthesis of Benzotriazole Derivatives. *Indian J Pharm Sci.*, 2014, 76, pp. 46–53.
- 2 Adam D. Out of the kitchen. *Nature*, 2003, 421(6923), pp. 571–572. DOI: 10.1038/421571a.
- 3 Gedye R., Smith F., Westaway K. et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, 1986, 27(3), pp. 279–282. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)83996-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83996-9).
- 4 Ghahremanzadeh R., Fereshtehnejad F., Mirzaei P., Bazgir A. Ultrasound-assisted synthesis of

2,2'-(2-oxoindoline-3,3-diyl)bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) derivatives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1), pp. 415–418. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.010>

5 Kowsari E., Mallakmohammadi M. Ultrasound promoted synthesis of quinolines using basic ionic liquids in aqueous media as a green procedure. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1), pp. 447–454. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.020.

6 Suslick K.S. *Sonochemistry*. Science, 1990, 247(4949), pp. 1439–1445. DOI 10.1126/science.247.4949.1439.

7 Fillion H., Luche J. L. *Synthetic Organic Sonochemistry*. Plenum Press, New York, NY, USA, 1998,

8 Assem S.K. (2014). Maize, Tropical (Zeamays L.). *Agrobacterium Protocols*, pp. 119–134. DOI:10.1007/978-1-4939-1695-5_9.

9 Dai X., Ouyang, Z., Li Y. & Wang H. (2013). Variation in Yield Gap Induced by Nitrogen, Phosphorus and Potassium Fertilizer in North China Plain. *PLoS ONE*, 8(12), e82147. DOI:10.1371/journal.pone.0082147.

10 Zazybin A., Yu V., Anapyayev B. et al. Plant growth stimulator. Patent No. RK 2018/0722.2, 2019.

Information about authors

Tursynbek Saniya Erzhanovna (corresponding author)

Scientific researcher, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Satpayev st. 22, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-0492-5276

E-mail: erzhanovnass@gmail.com

Rafikova Khadichakhan Sabirzhanovna

Senior researcher, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Satpayev st. 22, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-8028-2244;

E-mail: hadichahan@mail.ru

Akimbek Arailym Utegenovna

Scientific researcher, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Satpayev st. 22, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-8307-6059

E-mail: arajlym.akimbekova@mail.ru

Kamshyger Erasyl Sayatovich

Scientific researcher, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Satpayev st. 22, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0001-8764-8624

E-mail: yerassyl.kamshyger@gmail.com

Jamalova Gulya Abaevna

Scientific researcher, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Satpayev st. 22, 050000, Almaty, Kazakhstan

ORCID ID: 0000-0002-4285-7390

E-mail: g.jamalova@satbayev.university

Naukanova Madina Nurzhanovna

PhD student, Science of industrial and natural processes, Campus of Saint-Etienne 158, Saint-Etienne, France

ORCID ID: 0000-0002-8514-0664

E-mail: madina.naukanova@etu.emse.fr

Авторлар туралы мәліметтер

Тұрсынбек Сәния Ержанқызы (корреспонденция авторы)

Ғылыми зерттеуші, Химия және биохимиялық инженерия мектебі, Сәтбаев университеті,
Сәтпаев 22, 050000, Алматы қ., Қазақстан Алматы, Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-0492-5276

E-mail: erzhanovnasss@gmail.com

Рафикова Хадичахан Сабыржанқызы

Аға ғылыми қызметкер, Химия және биохимиялық инженерия мектебі, Сәтбаев университеті,
Сәтпаев 22, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-8028-2244

E-mail: hadichahan@mail.ru

Әкімбек Арайлым Өтегенқызы

Ғылыми зерттеуші Химия және биохимиялық инженерия мектебі, Сәтбаев университеті,
Сәтпаев 22, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-8307-6059

E-mail: arajlym.akimbekova@mail.ru

Қамшыгер Ерасыл Саятұлы

Ғылыми зерттеуші, Химия және биохимиялық инженерия мектебі, Сәтбаев университеті,
Сәтпаев 22, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0001-8764-8624

E-mail: yerassyl.kamshyger@gmail.com

Жамалова Гуля Абайқызы

Ғылыми зерттеуші, Химия және биохимиялық инженерия мектебі, Сәтбаев университеті,
Сәтпаев 22, 050000, Алматы қ., Қазақстан

ORCID ID: 0000-0002-4285-7390

E-mail: g.jamalova@satbayev.university

Науканова Мадина Нуржанқызы

PhD докторанты, Өндірістік және табиғи процестер туралы ғылым, Сент-Этьен кампусы 158,
Сент-Этьен, Франция

ORCID ID: 0000-0002-8514-0664

E-mail: madina.naukanova@etu.emse.fr

Сведения об авторах

Тұрсынбек Сания Ержановна (автор для корреспонденции)

Научный исследователь, Школа химической и биохимической инженерии, Satbayev University,
ул. Сатпаева, 22, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCID ID: 0000-0002-0492-5276

E-mail: erzhanovnasss@gmail.com

Рафикова Хадичахан Сабиржановна

Старший научный сотрудник, Школа химической и биохимической инженерии, Satbayev University,
ул. Сатпаева, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCIDID: 0000-0001-8028-2244

E-mail: hadichahan@mail.ru

Акимбек Арайлым Утегеновна

Научный исследователь, Школа химической и биохимической инженерии, Satbayev University,
ул. Сатпаева, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCIDID: 0000-0001-8307-6059

E-mail: arajlym.akimbekova@mail.ru

Камшигер Ерасыл Саятович

Научный исследователь, Школа химической и биохимической инженерии, Satbayev University,
ул. Сатпаева, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCIDID: 0000-0001-8764-8624

E-mail: yerassyl.kamshyger@gmail.com

Джамалова Гуля Абаяевна

Научный исследователь, Школа химической и биохимической инженерии, Satbayev University,
ул. Сатпаева, 050000, г. Алматы, Казахстан

ORCIDID: 0000-0002-4285-7390

E-mail: g.jamalova@satbayev.university

Науканова Мадина Нуржановна

PhD докторант, Наука о промышленных и природных процессах, кампус Сент-Этьен 158,
Сент-Этьен, Франция

ORCID ID: 0000-0002-8514-0664

E-mail: madina.naukanova@etu.emse.fr

UDC 510.67

IRSTI 27.03.66

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-54-59>

Markhabatov N.D.*¹, Sudoplatov S.V.²

¹Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Sobolev Institute of Mathematics, 630073, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State Technical University, 630073, Novosibirsk, Russia

*Email: nur_24.08.93@mail.ru

RANKS FOR FAMILIES OF REGULAR GRAPH THEORIES

Abstract. This article deals with families of regular graph theories. Using invariants of regular graph theory, a criterion for e-minimality, α -minimality, and α -minimality of subfamilies of the family of all regular graph theories is obtained. These ranks and degrees play a similar role for families of theories with hierarchies for definable theories, such as Morley's Hierarchies for a fixed theory, although they have their own peculiarities. The rank of families of theories can be thought of as a measure of the complexity or richness of these families. Thus, by increasing rank by expanding families, we produce richer families and get families with infinite rank, which can be considered "rich enough". The ranks for families of the theory of regular graphs with finite and infinite diagonals are described. The family of all regular graph theories has infinite rank. This follows from the fact that if a language consists of m -ary symbols, $m \geq 2$, then the family of all theories of the given language has an infinite rank. This also means that the family of all regular graph theories is not e-totally transcendental. The results obtained can be considered as a partial answer to the question posed in [5].

Key words: regular graph, rank, degree, family of theories, e-minimal family, α -minimal family, α -minimal family

Мархабатов Н.Д.*¹, Судоплатов С.В.²

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,

010000, г. Нур-Султан, Казахстан

² Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, 630073, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, Россия

*Email: nur_24.08.93@mail.ru

РАНГИ ДЛЯ СЕМЕЙСТВ ТЕОРИЙ РЕГУЛЯРНЫХ ГРАФОВ

Аннотация. В настоящей статье исследуются семейства теорий регулярных графов. Используя инварианты для теории регулярного графа, получены критерии е-минимальности, α -минимальности и α -минимальности подсемейств семейства всех теорий регулярных графов. Эти ранги и степени играют аналогичную роль для семейств теорий с иерархиями для определимых наборов теорий, таких как иерархии Морли для фиксированной теории, хотя они имеют собственные характеристики. Ранг семейств теорий, аналогичный рангу Морли, можно рассматривать как меру сложности или богатства этих семейств. Таким образом, повышая ранг за счет расширения семейств, мы производим более богатые семейства, получая семейства с бесконечным рангом, которые можно считать «достаточно богатыми». Описаны ранги для семейств теории регулярных графов с конечными и бесконечными диагоналями. Семейство всех теорий регулярных графов имеет бесконечный ранг. Это следует из факта, что если язык состоит из m -арных символов, $m \geq 2$, то семейство всех теорий данного языка имеет бесконечный ранг. Отсюда также следует, что семейство всех теорий регулярных графов не является е-тотально трансцендентным. Полученные результаты можно рассматривать как частичный ответ на вопрос, поставленный в работе [5].

Ключевые слова: регулярный граф, ранг, степень, семейство теорий, е-минимальное семейство, α -минимальное семейство, α -минимальное семейство

Мархабатов Н.Д.*¹, Судоплатов С.В.²¹Л.Н.Гумилев Еуразия ұлттық университетінің
010000, Нұр-Сұлтан, Қазақстан²РҒА Сібір бөлімі С.Л. Соболев ат. Математика институты, 630090, Новосибирск қ., Ресей²Новосибирск мемлекеттік университеті, 630090, Новосибирск қ., Ресей

*Email: nur_24.08.93@mail.ru

ТҰРАҚТЫ ГРАФТАРДЫҢ ҮЙІРЛЕРІ ҮШІН РАНГІЛЕР ТЕОРИЯСЫ

Андатпа. Бұл мақалада тұрақты графтар теорияларының үйірлері зерттеледі. Тұрақты граф теориясы үшін инварианттарды пайдалана отырып, тұрақты графтардың барлық теориялары үйірлерінің e -минималдылығы, α -минималдылығы және α -минималдылығының критерийі алынады. Бұл рангтер мен дәрежелер теориялардың анықталатын жиындары үшін иерархиялары бар теориялар үйірлері үшін ұқсас рөл атқарады, мысалы, арнайы теория үшін Морли иерархиялары, бірақ олардың өзіндік сипаттамалары бар. Морли рангісіне ұқсас теориялар үйірлерінің рангісін осы үйірлердің күрделілігі немесе байлығының өлшемі ретінде қарастыруға болады. Осылайша, үйірлерді кеңейту және рангіні арттыру арқылы біз «жеткілікті бай» деп санауға болатын шексіз рангілі үйірлерді құрастыра аламыз. Ақырлы және ақырсыз диагональді тұрақты графтар теориялар үйірлері үшін рангілер сипатталған. Барлық тұрақты граф теорияларының үйірлері шексіз дәрежеге ие. Бұл келесі фактінің салдары: егер тіл m -ші ретті таңбаларынан тұрса, $m \geq 2$, онда берілген тілдегі барлық теориялар үйірлері шексіз дәрежеге ие болады. Бұл сонымен қатар барлық тұрақты граф теорияларының үйірлері тоталды трансценденттік емес екенін білдіреді. Алынған нәтижелерді [5] жұмыста қойылған сұраққа ішінара жауап ретінде қабылдауға болады.

Түйінді сөздер: тұрақты граф, ранг, дәреже, теориялар үйірі, e -минималды үйір, α -минималды үйір, α -минималды үйір

Introduction

Below we consider families $\mathcal{T}$ of consistent first-order theories in languages $\Sigma \subseteq \Sigma(\mathcal{T})$, where $\Sigma(\mathcal{T})$ is the set of language symbols that are represented in some sentences of some theories in $\mathcal{T}$. By $F(\Sigma)$ we denote the set of all formulas in the language Σ . If Σ is relational, i.e., it does not contain functional symbols, then we denote by $\mathcal{T}_\Sigma$ the family of all theories of the language Σ . For a sentence φ we denote by $\mathcal{T}_\varphi$ the set $\{T \in \mathcal{T} | \varphi \in T\}$. Any set $\mathcal{T}_\varphi$ is called the φ -neighbourhood, or simply a neighbourhood, for $\mathcal{T}$.

Main provisions

Definition [1]. A regular graph is a graph where all vertices have the same number of neighbors. A regular graph with vertices of degree k is called a k -regular graph or regular graph of degree k .

In [5], the ranks of complete theory families have been defined inductively as follows.

(1) For an empty family $\mathcal{T}$ we set the rank $RS(\mathcal{T}) = -1$ and for non-empty finite families $\mathcal{T}$ we set the rank $RS(\mathcal{T}) = 0$.

(2) For a family $\mathcal{T}$ and an ordinal $\alpha = \beta + 1$ we set $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha$ if there are pairwise $\mathcal{T}$ -inconsistent $\Sigma(\mathcal{T})$ -sentences φ_n , $n \in \omega$, such that each φ_n -neighborhood has rank $RS(\mathcal{T}_{\varphi_n}) \geq \beta$, $n \in \omega$.

(3) If α is a limit ordinal then $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha$ if $RS(\mathcal{T}) \geq \beta$ for any $\beta < \alpha$.

(4) We set $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha$ if $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha$ and $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha + 1$.

(5) If $RS(\mathcal{T}) \geq \alpha$ for any α , we set $RS(\mathcal{T}) = \infty$.

A family $\mathcal{T}$ is called e -totally transcendental if $RS(\mathcal{T})$ is an ordinal. If $\mathcal{T}$ is e -totally transcendental, we define the degree $ds(\mathcal{T})$ for the family $\mathcal{T}$ as the maximal number of pairwise inconsistent sentences φ_i such that $RS(\mathcal{T}_{\varphi_i}) = \alpha$.

Definition [4]. An infinite family $\mathcal{T}$ of complete theories is called *e-minimal* if for any sentence $\varphi \in \Sigma(\mathcal{T})$, either $\mathcal{T}_\varphi$ is finite or $\mathcal{T}_{\neg\varphi}$ is finite.

Definition [5] A family $\mathcal{T}$, with infinitely many accumulation points, is called *a-minimal* if for any sentence $\varphi \in \Sigma(\mathcal{T})$, either $\mathcal{T}_\varphi$ or $\mathcal{T}_{\neg\varphi}$ has finitely many accumulation points.

Let α be an ordinal. A family $\mathcal{T}$ of rank α is called *α -minimal* if for any sentence $\varphi \in \Sigma(\mathcal{T})$ either $RS(\mathcal{T}_\varphi) < \alpha$ or $RS(\mathcal{T}_{\neg\varphi}) < \alpha$.

Materials and Methods

Denote by $\mathcal{T}_{reg}$ the family of all regular graph theories. For any theory $T \in \mathcal{T}_{reg}$, consider the pair (k, γ_k) , where $k \in \omega, \gamma_k \in \omega \cup \{\infty\}$ is the number of k -regular connected components.

Let us first consider families with bounded γ_k .

In the case when for each theory T from the subfamily $\mathcal{T} \subset \mathcal{T}_{reg}$ it is true that the diameter $d(T)$ is finite, as well as, the subfamily $\mathcal{T}$ is finite, therefore $RS(\mathcal{T})=0$, and the degree $ds(\mathcal{T})$ is equal to the number of invariants. Let's illustrate how the degrees of families vary.

Let us deal with the finite family $\mathcal{T} \subset \mathcal{T}_{reg}$ consisting of theories $T_1, \dots, T_n$. If each theory has the same number of k_i -regular graphs, that is, $\gamma_{k_i} = s$ with $\gamma_{k_i} \neq \gamma_{k_j}, i \neq j$, then $RS(\mathcal{T})=0, ds(\mathcal{T})=n$, since $\mathcal{T}$ is represented as a disjoint union of finite subfamilies $\mathcal{T}_{\varphi_i} = \{T_i \in \mathcal{T} | \varphi_i \in T_i \text{ is a sentence describing } k_i\text{-regular graphs}\}$.

In the example above, one can notice that the degree of the family depends on the number of invariants. If for the theories considered in above we complicate the conditions that each theory has the same number of invariants, let, for example, r , then the degree of the family $\mathcal{T}$ is $ds(\mathcal{T}) = n \cdot r$. And if for different $r_1, \dots, r_n$, in each theory T_i there are r_i invariants, then the family $\mathcal{T}$ has degree $ds(\mathcal{T}) = \sum_{i=1}^n r_i$.

Results and Discussion

Proposition 2.1 (1) A family $\mathcal{T}$ is *e-minimal* if and only if $\mathcal{T}$ is a set of regular graph theories with one arbitrary value $\gamma_k, \gamma_m = 0$ for $m \neq k$. (2) A family $\mathcal{T}$ is *α -minimal* if and only if $\mathcal{T}$ is a set of regular graph theories with two arbitrary values $\gamma_{k_1}, \gamma_{k_2}, \gamma_{k_0} = 0$ for $k_0 \neq k_1 \neq k_2$.

(3) For countable ordinal α a family $\mathcal{T}$ is *α -minimal* if and only if $\mathcal{T}$ is a set of regular graph theories with arbitrary values $\gamma_{k_1}, \gamma_{k_2}, \dots, \gamma_{k_n}, n \in \omega, \gamma_{k_0} = 0$ for $k_0 \neq k_i \neq k_j$.

Proof. (1) It is known that if the family is finite, then the rank is 0, and the degree is equal to the number of invariants. If the family is infinite, then the number of accumulation points is considered. By the definition of *e-minimality*, either $\mathcal{T}_\varphi$ is finite or $\mathcal{T}_{\neg\varphi}$ is finite. Moreover, an *e-minimal* family $\mathcal{T}$ has rank 1 and degree 1. This means that the family $\mathcal{T}$ has a single accumulation point

$$\bar{\mathcal{T}} = \{\varphi \in \Sigma(\mathcal{T}) | \mathcal{T}_\varphi \text{ is infinite}\}.$$

In turn, the family consists of a finite number of theories with one arbitrary value $\gamma_m, \gamma_k = 0$, $m \neq k$, and an infinite number of theories with $\gamma_k, \gamma_m = 0$ for $m \neq k$.

The family $\mathcal{T}$ which is a set of regular graph theories with one arbitrary value $\gamma_m, \gamma_k = 0$, for $m \neq k$, consists of theories T_m with $m \in \omega \cup \{\infty\}$ k -regular graphs and the theory T_∞ with an infinite number of k -regular graphs. The theory T_∞ is the unique accumulation point for $\mathcal{T}$. Thus, $RS(\mathcal{T}) = 1$, $ds(\mathcal{T}) = 1$ and therefore the family $\mathcal{T}$ is *e-minimal*.

(2) Let the family $\mathcal{T}$ be not *a-minimal*. Then by [5, Proposition 2.13] $RS(\mathcal{T}) \neq 2$ and $ds(\mathcal{T}) \neq 1$. From the previous case, a family with rank 1 and degree 1 has a single accumulation point and only one invariant γ_k . If $RS(\mathcal{T}) > 2$ and $ds(\mathcal{T}) > 1$, then the family can be divided by the sentence φ into subfamilies $\mathcal{T}_\varphi$ and $\mathcal{T}_{\neg\varphi}$ with an infinite number of accumulation points and the family will have at least three invariants.

We are dealing with k_1 -regular and k_2 -regular graphs. Then we get a countable number of variants $(\gamma_{k_1}, \gamma_{k_2})$. Thus, there are countably many k_1 -regular and k_2 -regular graphs, forming the family $\mathcal{T}$. Here, each subfamily with one infinite γ_{k_1} or γ_{k_2} has $RS = 1$, and the only accumulation point with

$\gamma_{k_2} = \gamma_{k_2} = \infty$, has infinitely many k_1 -regular, infinitely many k_2 -regular graphs and $RS = 2$. Thus, for a given family $\mathcal{T}$, we obtain $RS(\mathcal{T}) = 2$ and $ds(\mathcal{T}) = 1$. Therefore, the family is α -minimal.

(3) It is proved as a right direction proof of the previous case, assuming that the family is not α -minimal. The family will either have a finite rank or an infinite (uncountable) rank. Hence the number of invariants is finite or uncountable.

If there is a countable number of k_i -regular graphs, $i \in \omega$, having a countable number of variants $(\gamma_{k_1}, \gamma_{k_2}, \dots, \gamma_{k_i})$ one can construct an α -minimal family $\mathcal{T}$ consisting of a countable number of e-minimal subfamilies $\mathcal{T}_i$, $i \in \omega$. By the definition of α -minimality, the family $\mathcal{T}$ has $RS(\mathcal{T}) = \alpha$, $ds(\mathcal{T}) = 1$ and is represented as $\mathcal{T}_{\bigwedge_{i \in \omega} \varphi_i}$.

The Proposition 2.1 has been proven.

Realizations of e-minimal, α -minimal, α -minimal subfamilies of the family $\mathcal{T}_{reg}$ of all regular graph theories show that it is possible to construct a subfamily $\mathcal{T}$ having a given countable rank and degree. Subfamily $\mathcal{T}$ is represented as a disjoint union of subfamilies $\mathcal{T}_{\varphi_1}, \dots, \mathcal{T}_{\varphi_n}$, for some pairwise inconsistent sentences $\varphi_1, \dots, \varphi_n$, such that each $\mathcal{T}_{\varphi_i}$ is α -minimal.

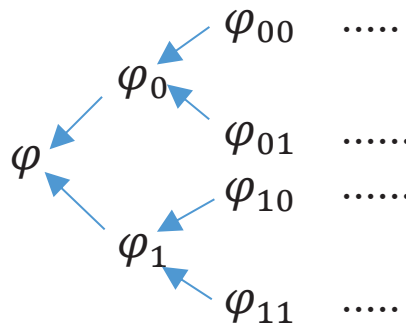
$RS(\mathcal{T}) = \alpha$		$\mathcal{T}_{\varphi_1} \sqcup \dots \sqcup \mathcal{T}_{\varphi_n}$
	$\mathcal{T}_1$	$\mathcal{T}_{(1,1)} = \{T_{(1,1)} \dots T_{(1,\infty)}\}, \dots, \mathcal{T}_{(1,n)} = \{T_{(n,1)} \dots T_{(n,\infty)}\}$
	$\dots$	$\dots \dots \dots$
	$\mathcal{T}_k$	$\mathcal{T}_{(k,1)} = \{T_{(1,1)} \dots T_{(1,\infty)}\}, \dots, \mathcal{T}_{(k,n)} = \{T_{(n,1)} \dots T_{(n,\infty)}\}$
	$\mathcal{T}_\alpha$	$\mathcal{T}_{(\alpha,1)} = \{T_{(1,1)} \dots T_{(1,\infty)}\}, \dots, \mathcal{T}_{(\alpha,n)} = \{T_{(n,1)} \dots T_{(n,\infty)}\}$

An illustration of a family with a given countable rank and natural degree.

We now consider families of theories of regular graphs with infinite diameter and an unbounded number of γ_k . The next result shows that the family $\mathcal{T}_{reg}$ of all regular graph theories is not e-totally transcendental.

Theorem 2.2. $RS(\mathcal{T}_{reg}) = \infty$.

Proof. Repeating the arguments of [4, Proposition 4.4] and [2, Proposition 2.5] we can construct a 2-tree of sentences $\varphi, \varphi_0, \varphi_1, \varphi_{01}, \dots$ indicating an infinite rank.



As noted in [2], the theorem also holds for acyclic regular graphs.

Conclusion

This article examines families of regular graph theories. By using invariants for the theory of regular graphs, a criterion for the e-minimality, the α -minimality and the α -minimality of the subfamilies of the family of all the theories of regular graphs is obtained. These ranks and degrees play a similar role

for families of theories with hierarchies for definable theories, such as Morley's Hierarchies [3] for a fixed theory, although they have their own characteristics. The rank of families of theories, similar to Morley's rank, can be considered as a measure of the complexity or the richness of these families. Thus, by increasing the rank by enlarging the families, we produce richer families and obtain families of infinite rank which can be considered "rich enough". The family of all regular graph theories has infinite rank. This follows from the fact that if a language consists of m -ary symbols, $m \geq 2$, the family of all theories in the given language has infinite rank. This also implies that the family of all regular graph theories is not $\aleph_1$ -totally transcendental.

Information on funding

The research is partially supported by Committee of Science in Education and Science Ministry of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08855544), Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 20-31-90003).

REFERENCES

- 1 Diestel R., Graph theory, New York: Springer, Heidelberg, 2005, 422 p.
- 2 Markhabatov N.D., Sudoplatov S.V. Ranks for families of all theories of given languages, Eurasian Math. J., 2021, 12:2, pp. 52–58, <https://doi.org/10.32523/2077-9879-2021-12-2-52-58>.
- 3 Morley M. Categoricity in Power, Transactions of the American Mathematical Society, 1965, 114, issue 2, pp. 514–538, <https://doi.org/10.1090/S0002-9947-1965-0175782-0>.
- 4 Sudoplatov S.V. Approximations of theories / S.V. Sudoplatov// Siberian Electronic Mathematical Reports, 2020, vol. 17, pp. 715–725, <https://doi.org/10.33048/semi.2020.17.049>.
- 5 Sudoplatov S.V. Ranks for families of theories and their spectra // Lobachevskii J Math., 2021, 42, pp. 2959–2968, <https://doi.org/10.1134/S1995080221120313>.

Information about authors

Markhabatov Nurlan Darkhanuly (corresponding author)

Department of Algebra and Geometry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, st. Satbaeva 2, Almaty district, 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan
 ORCID ID: 0000-0002-5088-0208
 E-mail: nur_24.08.93@mail.ru

Sudoplatov Sergey Vladimirovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Sobolev Institute of Mathematics; Acad. Koptug ave, 4, 630073, Novosibirsk, Russia; Head of Algebra and Mathematical Logic Department, Novosibirsk State Technical University, K. Marx ave., 20, 630073, Novosibirsk, Russia
 ORCID ID: 0000-0002-3268-9389
 E-mail: sudoplat@math.nsc.ru

Авторлар туралы мәліметтер

Мархабатов Нұрлан Дарханұлы (корреспонденция авторы)

Л.Н. Гумилев ат. Еуразия ұлттық университетінің алгебра және геометрия кафедрасы, Сәтбаева 2, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Қазақстан
 ORCID ID: 0000-0002-5088-0208
 E-mail: nur_24.08.93@mail.ru

Судоплатов Сергей Владимирович

Физика-математика ғылымдарының докторы, С.Л. Соболев ат. Математика институтының жетекші ғылыми қызметкері, Академик Коптюг даңғылы, 4, 630073, Новосибирск қ., Ресей;

Новосибирск мемлекеттік техникалық университетінің алгебра және математикалық логика кафедрасының меңгерушісі, К. Маркс 20, 630073, Новосибирск қ., Ресей

ORCID ID: 0000-0002-3268-9389

E-mail: sudoplat@math.nsc.ru

Сведения об авторах

Мархабатов Нурлан Дарханулы (автор для корреспонденции)

Кафедра алгебры и геометрии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатбаева, 2, 010000, г. Нур-Султан, Казахстан

ORCID ID: 0000-0002-5088-0208

E-mail: nur_24.08.93@mail.ru

Судоплатов Сергей Владимирович

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 4, 630073, г. Новосибирск, Россия; заведующий кафедрой алгебры и математической логики Новосибирского государственного технического университета, пр. К. Маркса, 20, 630073, г. Новосибирск, Россия

ORCID: 0000-0002-3268-9389

E-mail: sudoplat@math.nsc.ru

UDC 550.822.6

IRSTI 52.47.15

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2022-19-3-60-69>

Yessirkeyev A. M.*¹, Teleev G. Yu.²

¹“Wellbore Integrity Solutions Kazakhstan” LLP, 130600, Aktau, Kazakhstan

²“IRSIM” LLP, 664056, Irkutsk, Russia

* Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

METHODS OF FEASIBILITY STUDY OF EFFICIENCY OF WELL PLACEMENT OF HORIZONTAL DIRECTIONAL WELLS WITHIN OIL AND GAS RESERVOIR BED BOUNDARIES. JSC EMBAMUNAIGAS SUCCESS EXPERIENCE WERE TAKEN FOR ANALYSIS

Abstract. This article describes the positive experience of applying an integrated approach in planning and drilling horizontal wells with geosteering in the fields of Embamunaigas JSC (most of which have entered the late stage of development, with a steady increase in hard-to-recover hydrocarbon reserves) in order to achieve maximization of oil production. In this article we present a comprehensive horizontal well placement approach which comprises the following key elements: Interpretation of 3D seismic and the use of logs of nearby wells and a 3D static model for well trajectory planning; following a pre-agreed geosteering procedure while drilling, on-site analysis of cuttings and LWD data to adjust the well trajectory and, thereby, optimize well placement. The extent of field development drilling activity of the objects, production drilling of the main development object and the need of horizontal section well placement in the area of the existing element of the development of the object impose certain restrictions on the drilling of horizontal wells. Well placement is one of the best solution to increase production and extend of brawn field life.

Key words: drilling, geosteering (well placement), wells, LWD (Logging While Drilling), to adjust well trajectory.

Есиркеев Ә.М.*¹, Телеев Г. Ю.²

¹«Wellbore Integrity Solutions Kazakhstan» ЖШС, 130600, Ақтау, Қазақстан

² «ИРСИМ» ЖШС, 664056, Иркутск, Ресей

* Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

МҰНАЙ-ГАЗ ҚАБАТЫ ШЕКАРАСЫНДА КӨЛДЕНЕҢ-КӨЛБЕУ ҰҢҒЫМАЛАРДЫ ОРНАЛАСТЫРУ ТИІМДІЛІГІНІҢ ТЭН ӘДІСТЕМЕСІ. ЕМБІМҰНАЙГАЗ "АҚ-НЫҢ ТАБЫСТЫ ТӘЖІРИБЕСІ ТАЛДАНДЫ

Аңдатпа: Бұл мақалада мұнай өндіруді барынша арттыруға қол жеткізу мақсатында "Ембімұнайгаз" АҚ кен орындарында геонавигациясы бар көлденең ұңғымаларды жоспарлау және бұрғылау кезінде кешенді тәсілді қолданудың оң тәжірибесі сипатталады (олардың басым бөлігі игерілуі қиын көмірсутек қорларының ұдайы өсуімен игерудің кеш кезеңіне өткен). Бұл тәсіл геофизикалық деректерді пайдалануға (3D-сейсмикалық барлаудан бастап ұңғымаларды егжей-тегжейлі геофизикалық зерттеуге (ГАЗ) дейін, геологиялық модельдеу нәтижелері бойынша ұңғыманың траекториясын жобалауға, бұрғылау процесінде алынған ГАЗ, шлам және геонавигация деректерін ұңғыманың модельдерін нақтылау және траекториясын түзету үшін қолдануға, бұрғыланатын жыныстардың сүзу-сыйымдылық қасиеттерін нақты уақыт режимінде бағалауға негізделген.

Көлденең ұңғымаларды геонавигациялау-ескі мұнай кен орнының өндірісін ұлғайту және қызмет ету мерзімін ұзарту үшін ең жақсы шешімдердің бірі.

Түйінді сөздер: бұрғылау, геонавигация (мұнай және газ қабатының картасында көлденең ұңғыманы орналастыру), ұңғымалар, бұрғылау кезіндегі LWD геофизикасы, ұңғыманың траекториясын түзету.

Есиркеев А. М.^{*1}, Телеев Г.Ю.²

¹ ТОО «Wellbore Integrity Solutions Kazakhstan», 130600, г. Актау, Казахстан

² ТОО «ИРСИМ», 664056, г. Иркутск, Россия

* Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

МЕТОДИКА ТЭО ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ ГОРИЗОНТАЛЬНО-НАКЛОННЫХ СКВАЖИН В ГРАНИЦАХ НЕФТЕГАЗОВОГО ПЛАСТА. ПРОАНАЛИЗИРОВАН УСПЕШНЫЙ ОПЫТ АО «ЭМБАМУНАЙГАЗ»

Аннотация. В настоящей статье описывается положительный опыт применения комплексного подхода при планировании и бурении горизонтальных скважин с геонавигацией на месторождениях АО «Эмбамунайгаз» (большая часть которых вступила в позднюю стадию разработки с неуклонным ростом трудноизвлекаемых запасов углеводородов) в целях достижения максимизации добычи нефти. Этот подход основан на использовании геофизических данных (от 3D-сейсморазведки до детальных геофизических исследований скважин (ГИС), проектировании траектории скважины по результатам геологического моделирования, применении данных ГИС, шлама и геонавигации, полученных в процессе бурения для уточнения моделей и корректировки траектории скважины, оценки в режиме реального времени фильтрационно-емкостных свойств разбуриваемых пород. Комплекс сложностей: масштабы эксплуатационного бурения объектов, эксплуатационное бурение основного объекта разработки и необходимость размещения скважин горизонтального участка в районе существующего элемента разработки объекта накладывают определенные ограничения на бурение горизонтальных скважин, а также планирование объекта разработки за счет заложения сетки горизонтальных скважины с применением геонавигации в пределах картирования нефтяного пласта. Геонавигация горизонтальных скважин – одно из лучших решений для увеличения добычи и продления срока службы старого месторождения нефти.

Ключевые слова: бурение, геонавигация (расположение горизонтальной скважины внутри картирования нефтегазового пласта), скважины, LWD геофизика во время бурения, корректировка траектории скважины.

Introduction

Drilling of Directional Horizontal wells with Geosteering have obvious advantage of having much higher oil production rate compare to vertical wells. JSC Embamunaigas achieved one of the best results in efficiency of Drilling Horizontal wells with geosteering due to Engineering approach and Efficiency of Integrated team of Geologist, Petro physicist and Drilling department. In our article we will touch on the key aspects of a successful example of JSC Embamunaigas well placement of horizontal directional wells within oil and gas bed boundaries.

Main provisions

Production of JSC «Embamunaigas», Geography, Solving geological problems and reducing uncertainties, structural modeling, steps of well placement, software systems, implementation of the project, conclusion, references.

Materials and Methods

Basics of Well placement, JSC «Embamunaigas» data, three possible ways to study the change in lithology and properties of the rock during drilling.

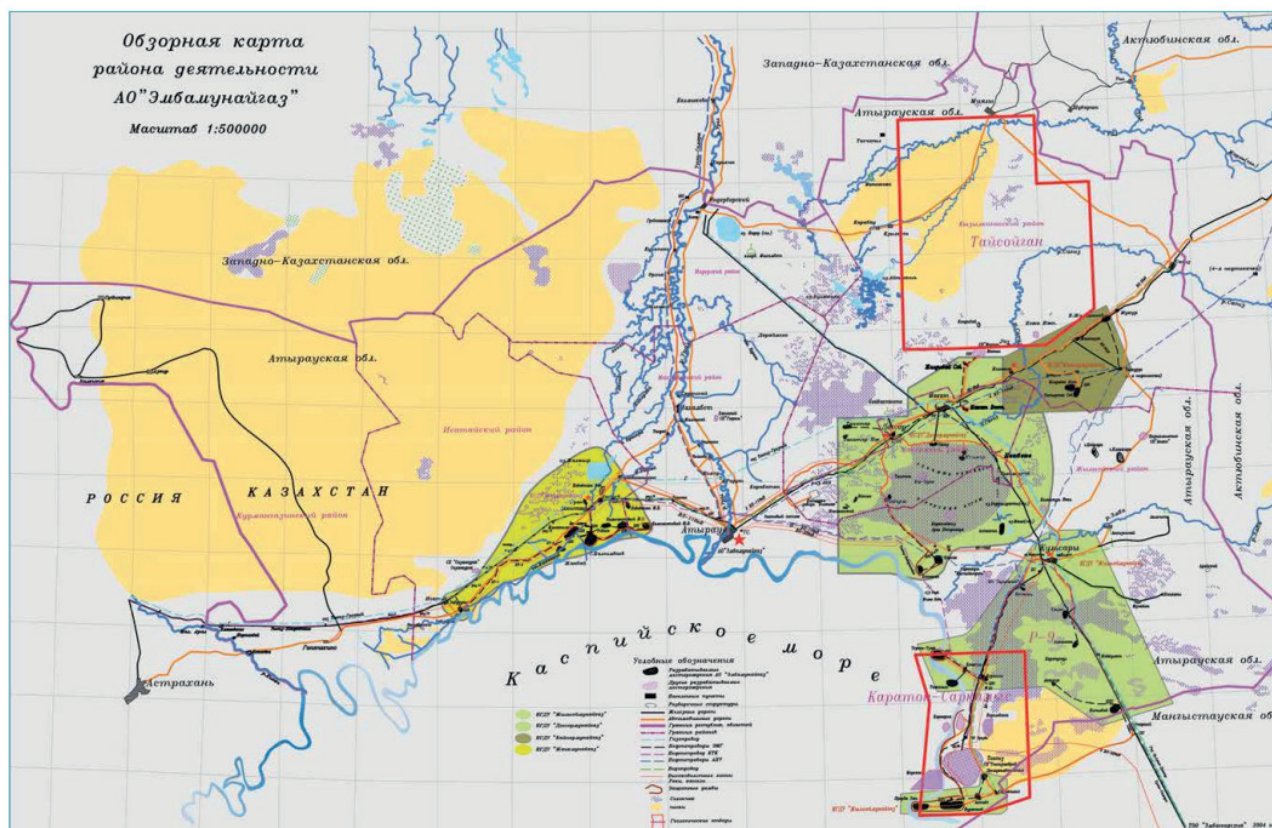
Production of JSC «Embamunaigas».

The average annual production at JSC Embamunaigas is more than 2.6 million tons.

To date, JSC «Embamunaigas» is developing 36 fields. In the context of these fields, productive strata are characterized by different geological and physical properties of reservoirs and physicochemical

properties of oil. Most of the oil fields of the industry have entered a late stage of development, the share of hard-to-recover reserves of fields is steadily growing. Stabilization of the level of oil production in recent years has been achieved through the application of a set of measures: drilling horizontal wells with well placement, drilling new wells, workover and current repair of wells, systematic work with the well stock, increasing oil recoverability factor, increasing the overhaul period, introducing advanced technologies and optimizing of the field development system.

Geography



The operational site is characterized by high dissection. In addition, there are lithological shielded isolated deposits in sand lenses bounded on all sides by fluid barriers. Thus, in the same field at the same hypsometric elevations there are strata with different saturations. Unfortunately, due to the low vertical resolution, seismic data does not allow to reliably identify individual, often isolated, objects in the clinaform post-salt complex of the southern side of the Caspian Depression, which significantly affects the choice of the system for the development and operation of the object.

The extent of field development drilling activity of the objects, production drilling of the main development object and the need of horizontal section well placement in the area of the existing element of the development of the object impose certain restrictions on the drilling of horizontal wells. The trajectory of wells is calculated taking into account minimizing the risk of crossing and anticollision risk between existed wells.

Solving geological problems and reducing uncertainties.

In the conditions of pilot sections drilling of the wells and the presence of geological uncertainties real time monitoring of the well trajectory and well placement of the well during drilling is required. In addition, due to the natural features of the reservoir while drilling through various lithological changes, additional control of the position of the wellbore is also necessary. The final result is affected by the following uncertainties.

- The uncertainties of the lithological structure and position of the oil-water contact, due to long

horizontal section with length 0.5 – 1.1 km from vertical line, and low level of geological data availability of Triassic deposits and the complexity of the structure of the oil&gas deposits.

- Uncertainty associated with the dip formation angle of the reservoir bed: according to the results of the interpretation of seismic data and the actual results of drilling, the angle of incidence of the reservoir may differ from the planned one by $\pm 1-5^\circ$.

- Uncertainty due to the thickness of the reservoir and the lithology of the rocks. According to the data obtained during drilling of the wells, the thickness of the main stratigraphic layers varies slightly. At the same time, a change in the lithological composition of the rocks can be traced from well to well. In addition to solving the main problems of field development, the wells allow further study of the geological structure of the object.

Geological support in real time (well placement) makes it possible to make operational decisions aimed at improving the efficiency of well placement in conditions of geological uncertainties in determining the spatial position of the wellbore relative to geological boundaries.

As part of the preliminary structural modeling, a complex of geological and geophysical data for the entire field is used, including the results of the interpretation of seismic exploration data, information of previously drilled wells (the results of the interpretation of wireline data, core and drilling cuttings analysis data).

The preliminary structural modeling stage includes a detailed correlation of the opened section with the wireline data obtained during the drilling of all wells. While drilling of intermediate section, the structural elements of the overlying strata are specified. The "landing" of the intermediate casing is carried out and the trajectory of the horizontal section in the target interval is adjusted.

The high stratification factor and lenticular nature of the target interval make it difficult to conclusively determine the position of the wellbore relative to the stratigraphic top and bottom of the formation, so the complex of geological and geophysical studies in the drilling process is planned in such a way as to obtain maximum information without carrying out additional descent tripping in/out operations.

The most important aspect of well placement is the timely decision to correct the trajectory of the well depending on the incoming data. Currently, there are three possible ways to study the change in lithology and properties of the rock during drilling.

1. Monitoring. This method does not involve active actions and changes in the trajectory of the well. Drilling is carried out according to a pre-planned program and excludes the possibility of influencing the position of the wellbore. This is a passive method, i.e. it involves only observation. In this case, it is appropriate to talk about the absence of well placement. An example is geometric drilling, in which the trajectory does not change depending on the properties of the formation. Incoming logging data is monitored, but no decisions are made based on these observations.

2. Comparison of types of well logging carried out by non-azimuthal devices. This is a well-established method of well placement. It does not require expensive images to work with; it can be effective even if there is one gamma ray logging curve (GR). The technique is "reactive": after drilling a certain interval, the resulting logging diagrams are processed, based on that decision will be made. This method includes four consecutive steps:

- Construction of a two-dimensional plane-parallel model of the reservoir;
- Calculation of synthetic logging data along the trajectory of the drilling well;
- Comparison of actual well logging during drilling with synthetic logging;
- Update of the model, forecast of the formation dip angle of the reservoir.

The result of the work is the determination of the stratigraphic position of the wellbore in the reservoir, as well as the forecast of the structure of the formation. A graphical representation of the methodology is shown in Figure 2.

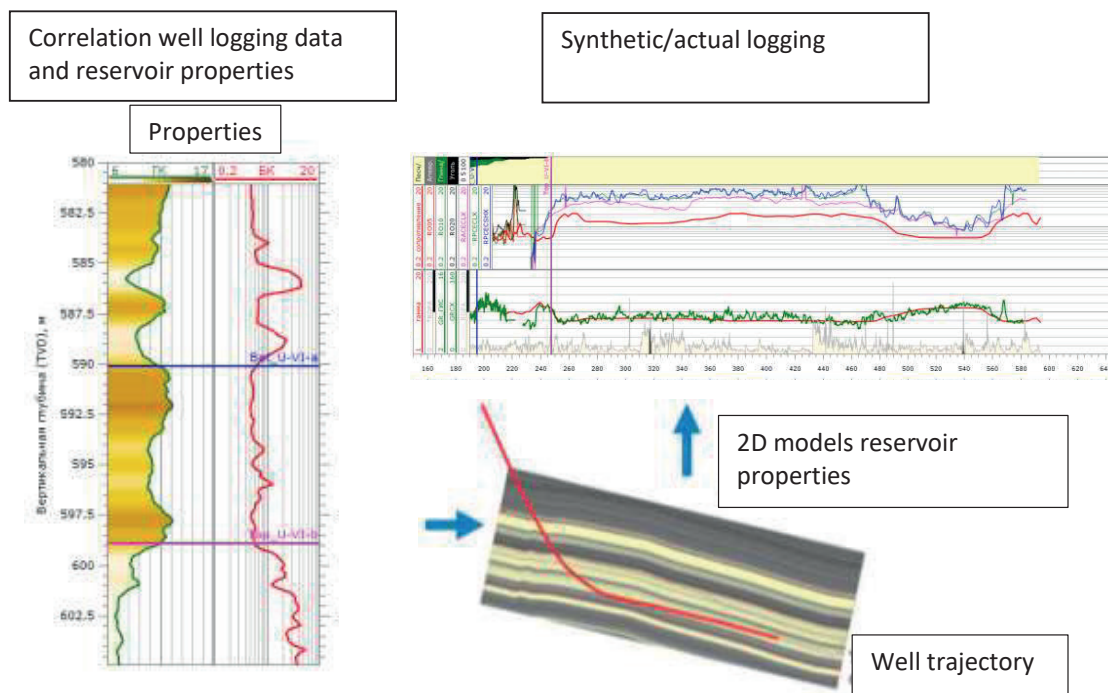


Figure 2 – Method of comparison of types of well logging data.

Synthetic logging is built on the basis of data from neighboring (reference) wells, which can be vertical or directional. Before drilling of a horizontal well, a reservoir model is created that takes into account the regional formation dip angle of the reservoir, obtained from the geological model of the field. Synthetic logging data built along the trajectory of the horizontal well based on the logging data of the reference well.

The actual logging of the horizontal well is compared with the synthetic logging of the model, after that the model is updated until the greatest coincidence of synthetic and actual logging data is obtained. Thus, the stratigraphic position of the wellbore in the reservoir is determined, and the change in the structure of the reservoir is predicted based on its formation dip angle and the selection of actual and synthetic logging. If necessary, the trajectory is adjusted during the drilling process. If necessary, the wellbore trajectory is adjusted during the drilling process of the horizontal well.

3. Determination of the formation dip angle of fall of the reservoir according to azimuth logging data. Azimuthal is the logging that obtains data from a specific sector (azimuth) of the wellbore. This method gives more information compared to the average value or logging for one sector, but is more expensive.

Curves of the upper and lower sectors are used to determine the formation dip angle of the reservoir along the well trajectory of the well. When crossing the wellbores of the rock down the layer, the lower sensor records the layer first, then it is recorded by the right and left side sensors and the last layer is recorded by the upper sensor. When crossing the layer up the layer along the logging tool, the order of padding by the sensors will be reversed. Using the distance between the logging curves of the upper and lower sensors, it is possible to calculate the formation dip angle of the layers in the section of the trajectory and thus determine the current position of the wellbore.

This method has the following advantages:

- Determination of the formation dip angle does not depend on lateral homogeneity and uniformity in the thickness of the formation;
- Direct determination of the position of the wellbore in the reservoir, which does not allow for a dual interpretation (for example, for the method of comparing logging, a situation may arise when two different sets of angles of formation dip of the reservoir give a same degree of correlation between actual and synthetic logging).

The disadvantages of the method include:

- The absence of lithological contrast when drilling in a lithological homogeneous layer - the method will not be able to define changes even when drilling is directed to the top or bottom of the lithological layers;
- The difficulty of determining the correspondences of the same layer on the logging of the upper and lower sensors at a low angle between the wellbore and the layer;
- High cost.

To achieve maximum efficiency of well placement, it is necessary to use a combination of the second and third methods. With this approach, the formation dip angle of the reservoir will be estimated by two independent methods and the accuracy of the assessment will increase significantly. In addition, during drilling, it is extremely important to obtain new logging data (conventional and azimuth) as quickly as possible. Therefore, transmitting of logging data is happening in real-time.

Therefore, software systems for geological support of well drilling have been developed and actively developed. Modern software solutions make it possible to combine the data of static geological models with the results of various methods of well placement. This allows geologists to significantly increase the efficiency of work to optimize the position of the wellbore.

Geological well placement using only traditional logging during drilling is difficult, since this method does not give an azimuthal direction of measurements in the well. Therefore, changes in lithology can be interpreted both drilling up and drilling down through the layers. In the case of azimuth logging, it is possible to determine from which azimuth sector (upper, lower, right or left) the lithology of the rock begins to change, which can show the direction of the trajectory of the well path in the reservoir (Figure 3).

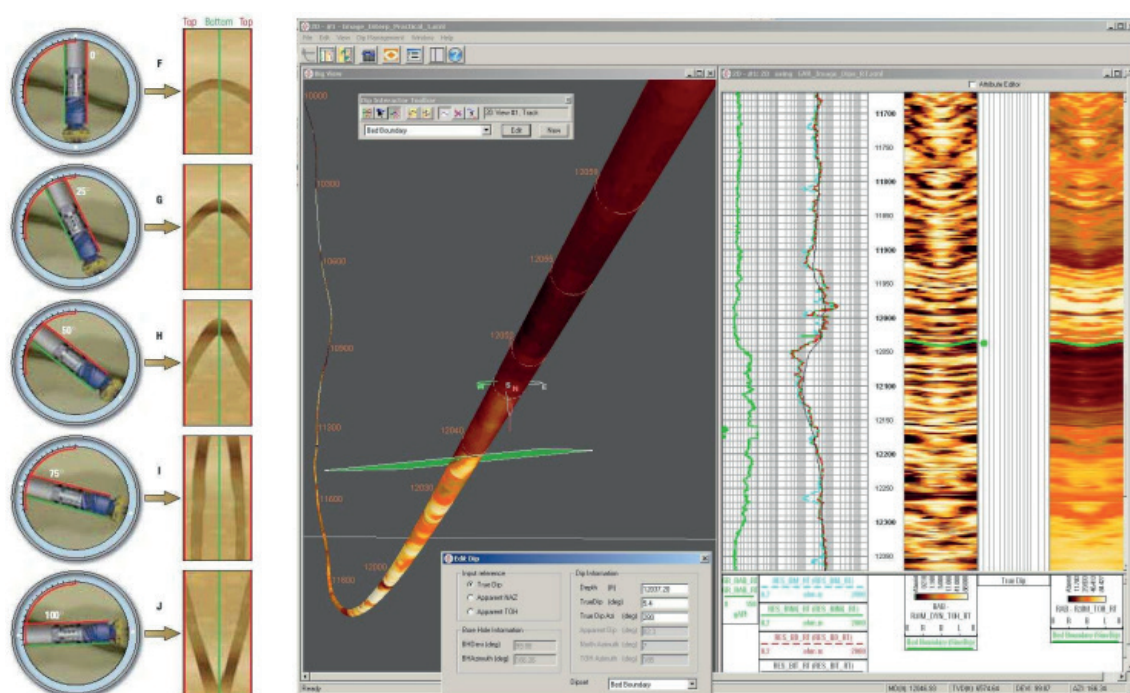


Figure 3 – Schematic of the position of the wellbore and wellbore image.

Results and discussions

Implementation of the pilot project

Before the start of drilling horizontal wells with well placement, a geological project for drilling was prepared on the basis of the approved draft document for the development of the field.

The geometry of the horizontal section can be characterized by: the point of installation of the shoe

of the operational column - the beginning of the horizontal section; the point at which the set of the inclination up to 90°; the point of termination of the horizontal section is TD (Total Depth).

The main task of the geological service to support the drilling of wells is the location of points of horizontal section in the most favorable geological conditions (maximum capacity, permeability and oil saturation).

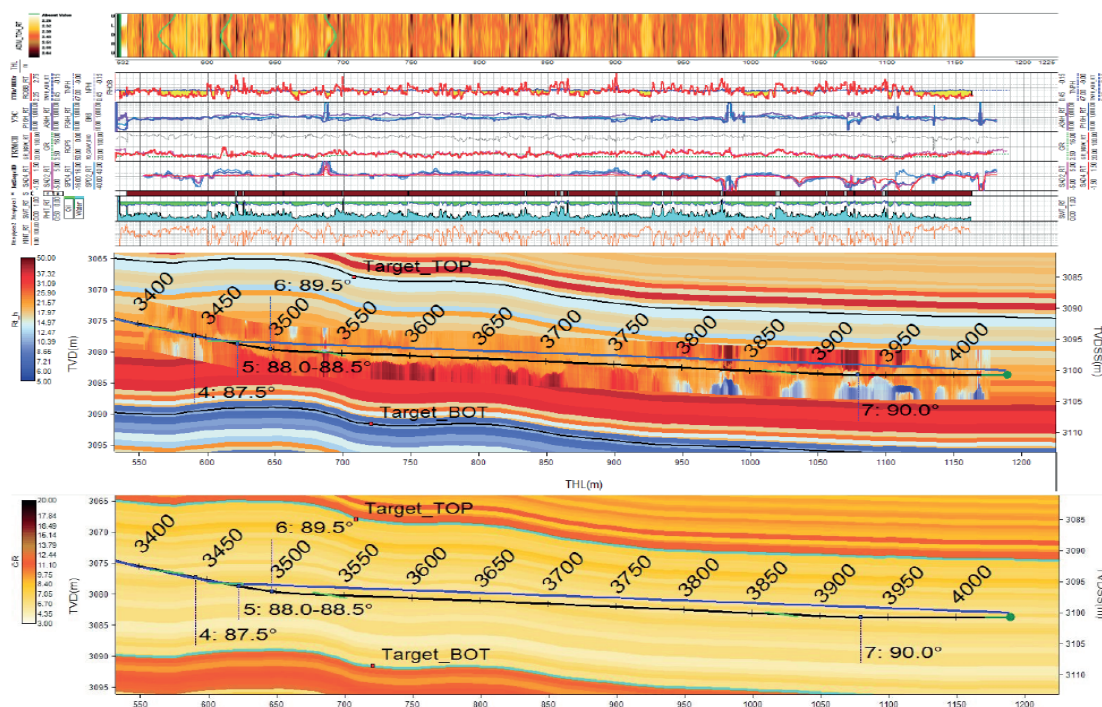
As part of the pilot project, the following set of geophysical studies in the drilling process was recorded in the horizontal section of production wells:

- Gamma Ray logging;
- Array resistivity logging (400 kHz and 2 MHz);
- Ultrasonic acoustic;
- Images of Gamma Ray logging (eight sectors);
- Images of Ultrasonic acoustic logging (eight sectors).

The geophysical equipment used in the process of drilling the horizontal section made it possible to obtain in real time multi-depth data of array electrical resistivity (Res) medium, GR - lower quadrant, ultrasonic acoustic, images of Gamma Ray and Ultrasonic acoustic logging based on the results of azimuthal measurements. The recording density along the length of the wellbore was at least three points per 1 m for all logging methods.

The formation dip angles and azimuths of the reservoirs obtained during the processing of azimuthal images corresponded to the values planned before drilling. The angles of impact of the reservoirs are consistent with the conceptual geological model of the field, structural constructions and are controlled by data on neighboring wells, including those obtained using the device of triaxial induction logging on a conditional reference well.

The depth of the GR is about 0.15 m, the azimuthal image allows you to assess the parameters of the environment in the study zone of a long electric logging probe (RES for attenuation of the amplitude of 2 MHz). In one of the examples (Fig. 4, adjustment), the shape of the image indicates an approach to the sole of the clay layer (fall of the structure), on the basis of which a decision is made to adjust the trajectory of the wellbore by reducing the angle of inclination of the well with a gradual flattening. Electric resistivity logging signals react poorly to boundaries due to the low contrast of media. After adjustment and prolonged drilling with a stable angle, the shape characteristic of drilling down the section and approaching the roof of the clay layer is fixed on the image of the GR.



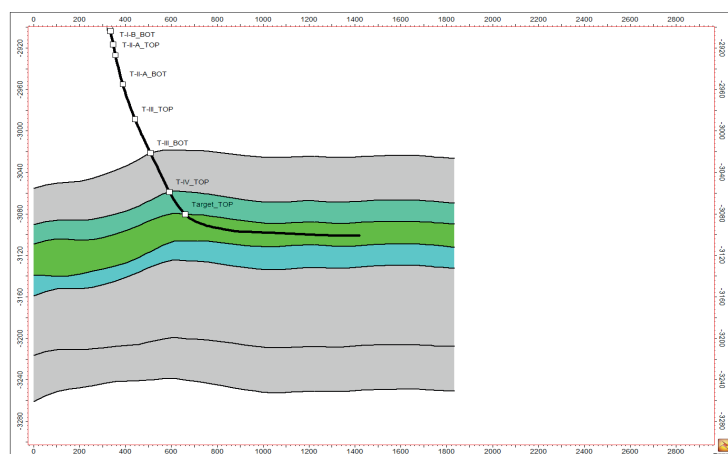


Figure 4 – North Nurzhanov, well 805

In the process of drilling the horizontal part of the wellbore, drilling cuttings were taken at intervals of 10 m. The main tasks were to describe the composition of the fractions: determine the amount of drilling cuttings and the shape of the grains, photographing in UV light. Combining the results of drilling cuttings analysis and wireline data makes it possible to obtain the most reliable picture by independent methods for decision-making in the drilling process.

As it mentioned at:

https://emba.kz/rus/press-centr/inform_soobshenie/?cid=0&rid=997

24/7 monitoring of the drilling process together with the analysis of all incoming geological and geophysical data allows you to make operational decisions on adjusting the drilling trajectory. In this case, it is possible to fully realize the potential of the production well, taking into account the maximum effective length of the horizontal section and well placement in the formation bed boundaries of the best reservoir properties. Interpretation of wireline data during drilling allows you to identify even minor changes in the characteristics of the section and make an operational decision to change the trajectory of the wellbore.

Conclusion

The process of well placement, implemented during drilling horizontal section of the five production wells of the suprasalt complex of the southern side of the Caspian Depression, made it possible to accumulate experience in the operational study of the properties of the section, to assess in practice the real capabilities of geophysical equipment and software. Such experience makes it possible to make process and methodology of planning future work most effectively, choose the most informative research methods and reduce the time of decision-making.

The results of drilling horizontal wells with well placement due to the opening of the productive reservoir of the horizontal section exceeded the productivity of vertical wells: for the Uaz Vostochny field by 8 times; for the East Moldabek field the J-VII horizon by 13.5 times and the J-VI-B horizon by 7.5 times; for the Severny Balgimbayev field , preliminarily by 5 times.

As it mentioned at:

<https://petrocouncil.kz/embamunajgaz-nachala-perehodit-na-gorizontalnnoe-burenie/>

The current situation in the commodity market, fluctuations in macroeconomic parameters and the presence of investment constraints necessitate the selection of optimal solutions at each stage of the implementation of oil and gas projects. The accumulated positive experience in using existing technologies in the field of geological and geophysical research in the construction of horizontal wells is important not only within the framework of the current project for the development of suprasalt complex of the southern side of the Caspian Basin, but also in general for projects with hard-to-recover reserves.

REFERENCES

- 1 SPE 56702. 'Accuracy Prediction for Directional MWD' by Hugh Williamson at the 1999 SPE. *Annual Technical Conference and Exhibition* in Houston, Texas, 1999, pp. 3–6.
- 2 Archie G.E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics, *Trans. AIME*, 1942
- 3 Rose D., Hansen P.M (Maersk Oil Qatar), Damgaard A.P. (Maersk Oil Qatar), Raven M.J. (Maersk Oil Qatar). A NOVEL APPROACH TO REAL TIME DETECTION OF FACIES CHANGES IN HORIZONTAL CARBONATE WELLS USING LWD NMR, *SPWLA*, 2003.
- 4 Anderson B., Barbe T., Leveridge R. [et al.]. Three-dimensional induction logging: old measurements at a new angle. *Oil and Gas Review. Schlumberger*, 2008, vol. 19, no 2.
- 5 Bell C., Hampson J., Eadsforth P. [et al.]. Navigating and Imaging in Complex Geology With Azimuthal Propagation Resistivity While Drilling/ *SPE* 102637-MS, 2006.
- 6 V Atyrau neftyaniki proburili gorizonta'nuyu skvazhinu dlinoi 1 km // Sait AO «EmbaMunaigaz». – 9.11. 2020. URL: https://emba.kz/rus/press-centr/smi_o_nas/?cid=0&rid=999
- 7 Ertleuova A. V neftyanoi Embe proburili samuyu dlinnyuyu gorizonta'nuyu skvazhinu po gruppe kompanii AO «NK «KazMunaiGaz» // Sait AO «EmbaMunaigaz». – 5.11.2020. URL: https://emba.kz/rus/press-centr/inform_soobshenie/?cid=0&rid=997
- 8 AO «Embamunaigaz» (EMG) v 2019 godu proburili 5 gorizonta'nykh skvazhin, iz nikh 4 nakhodyatsya v ekspluatatsii i obespechivayut khoroshie debity nefti i 1 – v ispytanii // Sait AO «EmbaMunaigaz». – 15.01.2020. URL: <https://petrocouncil.kz/embamunajgaz-nachala-perehodit-na-gorizonta'noe-burenie/>

Information about authors

Yessirkeyev Amen Meiramovich (corresponding author)

Master of Science in Petroleum Engineering Sales and Marketing Manager

«Wellbore Integrity Solutions Kazakhstan» LLP, Mangystau oblast, 130600, Aktau, Munaily region, Mangistau village, Industrial zone 4, building 86

ORCID ID: 0000-0003-1504-624X

Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

Teleev Gennadiy Yur'evich

PhD in Petroleum Engineering, Perm State Technical University, Director for Innovative Development of Internet Monitoring Systems for Oil and Gas Wells Drilling “IRSIM” LLP, Bagration st., 44, 664056, Irkutsk, Russia

ORCID ID: 0000-0002-4289-1118

Email: teleev-g@mail.ru

Авторлар туралы мәліметтер

Есиркеев Әмен Мейрамович (корреспонденция авторы)

Мұнай және газ магистрі сату және маркетинг менеджері ЖШС «Wellbore Integrity Solutions Kazakhstan», Маңғыстау обласы, 130600, Ақтау қ., Мұнайлы ауданы, Маңғыстау ауылы, 4-өндірістің аймақ, 86 корпус, Қазақстан

Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

ORCID ID: 0000-0003-1504-624X

Телеев Геннадий Юрьевич

Мұнай және газ инженериясының докторы, Пермь мемлекеттік техникалық университеті
Мұнай және газ ұңғымаларын бұрғылауға арналған интернет-мониторинг жүйелерін инновациялық
дамыту жөніндегі директор «ИРСИМ» ЖШС, Багратион көш., 44, 664056, Иркутск қ., Ресей

ORCID ID: 0000-0002-4289-1118

Email: teleev-g@mail.ru

Сведения об авторах

Есиркеев Амен Мейрамович (автор для корреспонденции)

Магистр нефтегазового дела, менеджер по продажам и маркетингу ТОО «Wellbore Integrity
Solutions Kazakhstan», Промышленная зона 4, строение 86, село Мангистау, Мунайлинский
район, 130600, г. Актау, Казахстан

Email: amen.yessirkeyev@wellboreintegrity.com

ORCID ID: 0000-0003-1504-624X

Телеев Геннадий Юрьевич

Доктор PhD, Пермский государственный технический университет, директор по инновацион-
ным разработкам систем интернет-мониторинга бурения нефтегазовых скважин ООО «ИРСИМ»,
ул. Багратиона, 44, 664056, г. Иркутск, Россия

ORCID ID: 0000-0002-4289-1118

Email: teleev-g@mail.ru

ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

HERALD
OF THE KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY

ВЕСТНИК
КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Редакторы

Султангазиев Нурболат Абаевич
Скуратова Ирина Михайловна

Компьютерный дизайн и верстка

Жадыранова Гульнур Даутбековна

Подписано в печать 19.09.2022 г.
Тираж 300 экз. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$.
Бумага тип. Уч.-изд.л. 4,5 Заказ №183

Редакция журнала «Вестник КБТУ» не несет ответственность за содержание публикуемых статей. Содержания статей целиком принадлежат авторам, и размещаются в журнале исключительно под их ответственность.