

**Е.Г. Гилязов**

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**  
**Нефтехимия и экология**

**ТОМ 9**

избранные труды

УДК 54:66.0  
ББК 24.1  
Г 47

**Рецензенты:**

**Кенжегалиев А.К.** академик МАНЭБ, д.т.н., профессор, заведующий НИЛ «Геоэкология» Атырауского университета нефти и газа имени С.Утебаева;

**Файзуллаев Н.И.** – д.т.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии Самаркандского государственного университета;

**Сатенов К.Г.** – к.х.н., заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» Атырауского государственного университета имени Х. Досмухамедова

Г 47

Гиладжов Е.Г.

Новые материалы, нефтехимия и экология: Избранные труды в 10-ти томах / Е.Г. Гиладжов. – Атырау «НАО Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», 2020. Том 9 – 248 с.

ISBN 978-601-286-182-2

ISBN 978-601-286-184-6

Предлагаемая вниманию читателей девятая книга «Избранных трудов» академика Казахской Национальной Академии Естественных наук, доктора технических наук Гиладжова Есенгали Гиладжовича включена часть экспериментальных данных, приведены следующие методы: способы утилизации замазученных грунтов, образующихся при нефтегазодобыче и транспортировке; гашении и переработке отхода Циглера-Наттовского катализатора, образующегося при производстве полиолефинов; применения низкомолекулярных олигомеровпропилена; переработки альдегидных отходов производства 2-этилциклогексанола; получения ингибиторов кислотной коррозии. Изучение реакции полимераналогичных превращений с атактичным полимерным отходом производства полипропилена, а также влияния отходов производства на окружающую среду Атырауской области. Выполненные в монографии исследования имеют научно-прикладной характер для решения практических задач и направлены на дальнейшую разработку новых способов переработки и обезвреживания отходов нефтегазовых и нефтехимических производств.

Книга предназначена для научно-технических работников, магистрантов и студентов связанных с рациональной и комплексной переработкой углеводородного сырья.

УДК 54:66.0

ББК 24.1

ISBN 978-601-286-182-2

ISBN 978-601-286-184-6

**Редакционная коллегия:**

д.х.н., профессор Сагинаев А.Т., к.б.н. Канбетов А.Ш., Миназова Е.Ш.,  
Аронова А.А., Изгалиев С.А., Уразгалиева М.Д.

**Ответственный редактор**

Академик РАЕН и НИА РК, доктор технических наук, профессор  
Ахметов С.М.

© Гиладжов Е.Г.

© Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВЫХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДСТВ**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

**НГДУ** - нефтегазодобывающая управления

**Воск** - низкомолекулярный отход пропилена

**Атактика** – низкомолекулярный олигомер атактического полипропилена

**ДЭАХ** – диэтилалюминийхлорид

**ТУ** – техническое условие

**СН** – строительная норма

**ПДК** – предельно допустимая концентрация

**ДМГ** – диметилгидразин

**НДМГ** – несимметричный диметилгидразин

**АСПО** – асфальтено-смолисто- парафиновое отложение

**м.р.** – месторождения

**УВН** – углеводороды нефти

**ЦТМ** – циклопентадиенил трикарбинол марганца

**ТЭС** - тетраэтилсвинец

**ИК** – инфракрасная спектроскопия

**ПМР** – протонный магнитный резонанс

**Гилязов Е. Г.**

Новые методы переработки и обезвреживания отходов нефтегазовых и нефтехимических производств. Монография. - Атырау, 2013., - 388 с.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкомасштабное нефтезагрязнение окружающей среды, а также всё возрастающий объем добычи нефти в республике выдвигают на первый план проблему локализации, устранения загрязнений и разработку способа утилизации отходов нефтедобычи и нефтехимической промышленности.

Среди регионов и зон особого экологического напряжения Казахстана важное место занимает в Прикаспийском регионе Атырауская область. Экологическая ситуация здесь формируется под влиянием природных и антропологических факторов. Идет процесс интенсивного загрязнения атмосферы, поверхностных и грунтовых вод, а через них почвенного и растительного покрова; в которых накапливаются тяжелые металлы, радионуклиды, нефтепродукты и другие вредные вещества. Проблема утилизации нефтяных отходов нефтешлама и грунта загрязненного нефтью очень важна, описаны и предложены различные варианты утилизации отходов, тем не менее в зависимости от состава и содержания органической и минеральной фаз в отходах от типа нефти месторождений, эти предложенные методы утилизации все еще недостаточны для решения этой проблемы.

Ежегодное количество образуемых отходов в развитых странах составляет до 15 тонн на человека в год, а в странах с сырьевой экономикой этот показатель увеличивается до 50-100 тонн, в Казахстане - около 60 тонн. В настоящее время в Республике Казахстан накоплено более 21 млрд. тонн отходов, с учетом исторических загрязнений, в том числе 237 млн. тонн радиоактивных. Имеющаяся статистика отмечает рост токсических отходов. За последние четыре года их ежегодное образование возросло с 92 до 150 млн. тонн в год или в 1,6 раза. Эта цифра говорит о масштабности и неотложности решения данной проблемы.

По проблемам утилизации и обезвреживания отходов производства опубликовано достаточно много работ. Многие из них в основном описывают влияние отходов на окружающую среду, но практически очень мало данных о способах переработки и обезвреживания отходов нефтегазового и нефтехимического производств.

До сих пор, промышленные отходы, включая токсичные, зачастую хранятся без соблюдения экологических норм и требования. Наличие свободных больших площадей на территории Казахстана долгое время способствовало недостаточно внимательно относиться к проблеме отходов. Этому способствовало также отсутствие законодательных норм, стимулирующих вторичную переработку отходов. В настоящее время необходимо, прежде всего, провести инвентаризацию отходов в каждой отрасли промышленности - в каждой области, а также разработать программы по их ликвидации на основе результатов научных исследований и обоснования.

В первой главе монографии предпринята попытка изучения все эти вышеуказанные проблемы, получены новые результаты, позволяющие практическое внедрение. Изучен состав и определены свойства широкой фракции олигомеров пропилена из кубового остатка колонны олигомеризации С-205 Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен». Показано, что широкая

фракция олигомеров пропилена является высокооктановым реагентом, повышающим октановое число бензина А-80, выпускаемого в ТОО «АНПЗ» по ТУ 38.001165-97. В результате исследования разработаны новых рецептур бензиновых композиций для изготовления товарного бензина в ТОО «АНПЗ». Установлено, что этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердых парафинов (парафин, «Воск», «Атактика») проявляют депрессорные свойства на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого Атырауским нефтеперерабатывающим заводом по ТУ 38.001355-99, которые понижают температуру застывания дизтопливо. Разработано и получено новых ингибитора кислотной коррозии. Найден новый способ утилизации отхода производства 2-этилциклогексанола путем превращения его в ацетиленовые спирты по реакции А.Е.Фаворского. Полученная новая композиция ацетиленовых спиртов является ингибитором кислотной коррозии. Разработан новый способ гашения и переработки шламового отхода производства диэтилалюминийхлорида, который является отходом важного катализатора для получения полиолефина - полипропилена. Показано, что из продуктов гидролиза простыми способами можно выделять безвредные, даже полезные вещества, такие как  $Al(OH)_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$ . Новизна и приоритет разработки защищены патентом РК. Исследованы вяжущие свойства отходов производства нефтегазодобычи и транспортировки нефти – замазученных почв для укрепления нижних и верхних слоев грунтовых дорог. В результате исследования, разработана рецептура состава грунтов с добавкой замазученных грунтов из шламонакопителей нефтегазодобычи АО «Эмбанефть».

Во второй главе приведены результаты изучения о состоянии и степени деградации изменения растительно-почвенного покрова Атырауской области химическими веществами и нефтепродуктами. Показано, что по зональности нарушений почвенно-растительного покрова территория Атырауской области разделяется на шесть зон. Показано влияние загрязнения воздушного бассейна на состояние здоровья населения Атырауской области. Установлено, что определенному уровню количества вредных веществ выбрасываемых в атмосферный воздух соответствует определенный уровень заболевания населения. Так, для взрослого населения последствия заражения ядовитыми веществами, содержащимися в атмосферном воздухе сказываются в основном через год, а для детей до 14 лет последствия заражения загрязненным воздухом – в тот же год.

Выполненные в монографии исследования имеют научно-прикладной характер, решение практических задач направлено на дальнейшее разработку новых способов переработки и обезвреживания отходов нефтегазовых и нефтехимических производств.

# **ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВЫХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

## **Раздел 1 Пути и виды образования производственных отходов в Прикаспийском регионе и их проблемы**

Антропогенные изменения в природной среде приобрели глобальный характер и ныне являются сложным геоэкологическим явлением. Продолжает обостряться проблема загрязнения объектов окружающей среды. Наибольшую экологическую нагрузку оказывают предприятия, в составе выбросов и сбросов и твердых отходов которых содержатся токсичные и высокотоксичные компоненты. Увеличивающееся рассеяние в окружающей среде токсичных веществ создает в отдельных районах региона неблагоприятную обстановку, отрицательно сказывается на здоровье населения, приводит к формированию зон, имеющих аномально высокие концентрации загрязняющих веществ. Снижения уровня техногенного воздействия на природные системы является приоритетной задачей экологической безопасности [1-3].

Географическое положение Прикаспия делает ее геохимической ловушкой циркулирующих в бассейнах рек токсичных отходов других регионов. Практически вся территория относится по природно-климатическим условиям к зоне крайне неблагоприятной в экологическом отношении: повышенная солнечная радиация, ветровая нагрузка, значительный разрыв знакопеременных температур, малое количество осадков. Кроме того, земля - это бывшее дно моря с еще не полностью сформированной почвой и не способная защитить подземные и грунтовые воды от любого поверхностного загрязнения [4-6].

### **1.1 Образование отходов с развитием нефтегазодобывающих производств в Западном Казахстане**

Проблема охраны окружающей среды на современном уровне развития общества приобретает не менее важное значение, чем экономическое развитие. Экологическая обстановка обусловлена взаимосвязанными причинами, среди них физико-географические, экономические условия, социально-политическое устройство государства. В Казахстане уровень загрязнения воздушной среды городов остается достаточно высоким. В среднем в расчете на 1 жителя в год в атмосферу выбрасывается 154 кг. различных химических соединений, по областям, кг: Карагандинской - 743,4, Павлодарской - 540, Атырауской - 397. Уровень загрязнения поверхностных вод превышает норму в 0,6-41,3 раза. В бассейнах рек Урал, Тобол, Ишим и др. собирается большое количество стоков. Отмечено, что в р. Нуре содержание ртути в донных отложениях составляет несколько десятков тонн. Усилились процессы техногенного загрязнения почв. Деградация и опустыниванию подвергнуто около 59,9 % всей территории [7].

В работе [8] рассматриваются характерные особенности экологического развития Казахстана на современном этапе, одной из которых является деградация окружающей среды, заключающаяся в катастрофическом загрязнении

воздуха, воды, почвы и др. Известны многочисленные данные о влиянии загрязнения окружающей среды на состояние здоровья человека. Вторая особенность - интернационализация всех сфер жизни, в первую очередь экономики и тесно с ней взаимосвязанной экологии, взаимный обмен достижениями. Интернационализация таких сфер деятельности, как экономика и экология, породила соответствующие международные организации, финансирующие экологические программы. Третьей особенностью является глобализация экологических проблем. Произошел переход от концепции предупреждения или ликвидации изменений в природной среде к концепции, предусматривающей всеобъемлющее и конструктивное совершенствование форм общественного развития, социально-экономических отношений, стиля мышления и образа жизни. Четвертая особенность заключается в сложившихся условиях для создания глобальной системы экологической безопасности требуется выработка эффективных международных процедур и механизмов, обеспечивающих рациональное использование ресурсов планеты. Правительству республики предлагается действовать в контексте мировой экологической политики, искать общие решения, чтобы исключить экологическую угрозу всему миру.

Жумагуловым Б.Т. [9] дан анализ экологических проблем в нефтегазовой отрасли, в которой выделено 3 основных вида антропогенного воздействия. Первый из них связан с проведением буровых работ, эксплуатацией скважин и первичной переработкой нефти. При этом на поверхность земли и моря сбрасываются десятки тысяч тонн обработанных буровых шламов, загрязняющих почву и водную среду. Второй вид антропогенного воздействия связан с нештатными аварийными ситуациями, приводящими к разливам нефти на суше и на поверхности моря. Это - аварии на скважинах, в системах сбора, хранения и переработки углеводородного сырья, на трубопроводных, танкерных и железнодорожных системах транспорта нефти. Третий вид воздействия нефтегазового сектора на окружающую среду - штатные и аварийные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Наиболее опасными видами таких загрязнений являются выбросы и сжигание попутных газов. Отмечена необходимость применения математики и информационных технологий в решении экологических проблем, прогнозировании и управлении охраной окружающей среды в Казахстане.

В статье Айтекенова К.М.[10] показано что, одной из основных экологических проблем в Атырауской области является утилизация попутного газа, сжигаемого на факелах (свыше 51 %). Состояние атмосферного воздуха определяется объемами выбросов загрязняющих веществ от нефтегазовых комплексов, энергокоммунальных хозяйств, транспортных средств и др. Среднегодовой объем выбросов по области составляет 164,65 тыс.т. На состояние атмосферы наиболее сильно влияют выбросы промышленных предприятий - «Тенгизшевройл», ОАО «Казахойл-Эмба, ТЭЦ, ОАО «АНПЗ», ЗАО «Интергаз - Центральная Азия» и др. Объем выбросов от стационарных источников составляет в среднем 110,5 тыс. т. (72,5 %) общего количества выбросов по области. Описано состояние водных ресурсов области, дана характеристика забора воды из природных источников

(1990-2000 гг.). Выделены две экологические проблемы, негативно влияющие на окружающую среду - исторические и современные (текущие) загрязнения.

По результатам геолого-экологических исследований, дана характеристика загрязнения Юго-восточной части Атырауской области [11]. Эколого-геохимические исследования проведены на двух участках: северо-восточном побережье Каспийского моря от Маката на севере, до Тенгиза на юге и до Мунайлы на востоке, с некоторым углублением на восток по долине р.Эмбы и долине р.Урал от г.Атырау до границы с Западно-Казахстанской областью. Уровень Каспийского моря в период работ был близок к уровню новокаспийской трансгрессии. В результате на северо-восточном побережье моря оказался затопленным ряд нефтепромыслов, а также отдельные эксплуатационные и нефтеразведочные скважины. Отмечено содержание нефтепродуктов в почве на участках нефтепромыслов и вблизи них до 1-6, реже 10 г/кг, в отдельных пробах 13-30 мг/кг (пробы отбирались с визуально "чистых" участков). В визуально "чистых" поверхностных водах содержание нефтепродуктов достигает 0,6-4,6 мг/дм<sup>3</sup>, в том числе в плесах р.Эмбы 0,8-1,2 мг/дм<sup>3</sup>. Непосредственно на территории многих нефтепромыслов наблюдаются "озера" нефти. Большинство нефтепромыслов окаймлено зонами интенсивного загрязнения в радиусе до 10 м. Показано, что на отдельных участках Северо-Восточного Прикаспия отмечены высокие концентрации никеля - до 1000-1100 мг/кг (10-11 ПДК), хрома - 500 (5) и кобальта - 10-25 мг/кг (2-5 ПДК). Широко распространены повышенные концентрации цинка - 60-100 мг/кг (1-2 ПДК). Суммарное загрязнение тяжелыми металлами: никелем, хромом, кобальтом, цинком на участке нефтепромысла Теренозек достигает 22 ПДК. В низовьях долины р. Урал в ряде точек наблюдается значительное содержание нефтепродуктов в почве - до 4 м/кг, в поверхностных водах - до 4,53 мг/дм<sup>3</sup>. Загрязнение хромом достигает 20 ПДК в почве у пос. "Опытное", 30 ПДК - в донных осадках у пос. Индерборский. Высказана необходимость проведения в дальнейшем исследований по выяснению возможности попадания хрома в сельхозпродукцию и его влияния на рыбозаведение.

В пределах Прикаспийского региона остро стоит проблема охраны природы и рационального использования природных ресурсов. Непрерывно увеличивается водопотребление, возрастает загрязнение Каспийского моря промышленными и с.-х. стоками. Промышленные предприятия Атырау ежегодно забирают из реки около 100 млн. м<sup>3</sup>/воды, на полях орошения используется около 14,5 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, не решается вопрос строительства станций биоочистки воды. Серьезная проблема складывается с загрязнением воздушного бассейна. Индекс загрязнения атмосферы в Актобе достиг 10,6, Атырау - 8,7, Актау - 3,4 и Уральске - 3,2. Освоение Тенгизского и Карачаганакского месторождений привело к существенному увеличению загрязнения атмосферы региона сероводородом, меркаптанами, содержание которых в районах добычи в десятки раз превышает предельно допустимые концентрации. Третья по значимости проблема Прикаспийского региона - опустынивание (снижение плодородия почв и урожайности естественных растительных сообществ). В целом по региону процессом опустынивания охвачено более 500 тыс. га, в том числе на площади

200 тыс. га суммарная опасность опустынивания оценивается как опасная и очень сильная [12].

Диаровым М.Д. [13] дан анализ состояния и загрязнения природной среды на Каспии, осуществляемого предприятиями нефтегазового комплекса. В результате техногенной нагрузки и недостаточного соблюдения экологических требований наносится значительный ущерб экологическому состоянию региона и здоровью его жителей. Нефтяное загрязнение наиболее опасно на Северном Каспии из-за очень низкого объема воды – 0,94% общего объема при площади 27,7 % площади моря, при средней глубине 6,2 м. «Казахойл» в 1995-1998 гг. добыл 7742 тыс.т. нефти, выбросы составили 119 тыс. т. Выброс, приходящийся на 1т. добываемой нефти, составил 15,3 кг. СП «Тенгизшевройл» в 1993-2000 гг. добыто 46409 тыс. т. нефти, при этом объем выбросов составляет 338 тыс. т. Выброс на одну тонну добываемой нефти - 7,28 кг. На месторождениях открытым способом хранится сера - около 3200 тыс. т. В процессе бурения отмечено загрязнение воздуха и воды, осуществляемое компанией «ОКИОК», которое превышает ПДК. Предложены необходимые меры для снижения объемов выбросов и уменьшения темпов загрязнения Каспия.

Н.К.Надиоровым рассматривается [14] неблагоприятная экологическая обстановка в нефтедобывающих районах Казахстана. Отмечается интенсивное загрязнение воздушного бассейна, грунтовых вод, разрушение и уничтожение почвенной оболочки, гибель животных, птиц, рыб. Наносится существенный вред здоровью жителей нефтедобывающих районов. Причинами образования нефтяных загрязнений в основном являются аварийные и технологические выбросы из скважин, емкостей внутрипромысловых коллекторов. Значительны потери нефти из магистральных нефтепроводов при ее транспортировке. Имеются многочисленные нефтяные озера, образовавшиеся в результате различных аварий в процессе добычи или трубопроводного транспорта нефти. Наибольшее их скопление находится на крупнейшем Озенском месторождении парафинистых нефтей. Площадь самого большого нефтяного озера 70 га, глубина в среднем 2,5 м. Ежегодно скапливаются десятки тысяч тонн шлама - нефтеосадков очистки водохранилищ, которые по своим свойствам идентичны амбарным нефтям. Рациональная утилизация нефтеосадков решит проблемы получения дополнительных нефтепродуктов и очистки окружающей среды. Отмечается, что особое место в системе мероприятий по защите окружающей среды должны занять проблемы защиты Каспийского моря, связанные с затоплением объектов нефтегазового комплекса. Меры по экологическому оздоровлению должны носить характер государственной экологической политики.

В работе Серикова Ф.Т. и Оразбаева Б.Б. [15] показано, что флора и фауна прибрежных территорий Северного Каспия богата и разнообразна. Растительность Прикаспийского региона представлена 967 видами, 351 родом и 62 семействами, среди них эндемичны для Казахстана 25 видов. По видовому составу около 30 % видов составляют лугово-степные и лугово-пойменные. Животный мир побережья моря представлен 56 видами млекопитающих, 2 видами пресмыкающихся, 31 видом птиц. В настоящее время в регионе насчитывается 75 нефтяных месторождений (суммарный объем углеводородного

сырья 929,2 млн. т.). Согласно комплексной оценке качества по гидрохимическим и гидробиологическим показателям акватория Северного Каспия характеризуется как умеренно загрязненная. Уровень загрязнения вод нефтепродуктами в последние годы находился в пределах 0,17-0,21 мг/л. (1-4 ПДК), в восточной части акватории 0,2 мг/л. Иногда местами он увеличивается до 20 ПДК. В открытых районах Северного Каспия количество нефтяных загрязнений в пределах 0,07-0,734 мг/л (1,5 ПДК). Загрязнение донных отложений составляет 0,01-0,02г. Кроме нефтяных загрязнений возрос поток синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), фенолов, пестицидов, радиоактивных веществ, различного рода щелочей и кислот. Техногенное воздействие носит всеобъемлющий характер и приводит к изменению атмосферы, режима поверхностных и подземных вод, преобразованию ландшафтов, созданию геохимических и тепловых аномалий с нарушением внутреннего равновесия недр.

Изучены [16] проблемы охраны окружающей среды в Прикаспии - районе нефтегазодобывающей промышленности. Основными объектами воздействия при освоении нефтегазовых месторождений являются воздушный бассейн, водные ресурсы и недра. Воздействие проявляется в результате несовершенства и несоответствия отдельных технологических процессов требованиям охраны окружающей среды, а также из-за попадания в них нефтепродуктов и отходов бурения (буровые сточные воды, отработанный буровой раствор, буровой шлам). Предложены меры по охране атмосферы - организация технологий нейтрализации оксидов серы для обезвреживания серосодержащих соединений в нефтях с использованием эффективных и доступных катализаторов, например, нефтяных металлопорфиринов; по охране водных ресурсов - недопущение выброса нефти на поверхность, в первую очередь, в реки и Каспийское море, поскольку это приводит к гибели рыбных ресурсов; по охране недр - защита пресных пластовых вод, недопущение их осолонения и загрязнения нефтепродуктами, разработка методов прогнозирования и предупреждения возможных техногенных землетрясений, возникающих при разработке крупных нефтегазовых месторождений. Главной задачей при освоении нефтегазовых месторождений является проблема снижения отрицательного воздействия объектов нефтегазодобычи на ландшафты Прикаспийской низменности, предусматривающая необходимость максимально возможной сохранности уникальных природных ресурсов региона.

В статье Хайрова Г.Б. [17] показано, что нефтяная промышленность в основном сосредоточена в Западном Казахстане. Месторождения нефти открыты и в Кызылординской области, обнаружены высокоперспективные структуры на шельфе Каспия. Согласно экспертным оценкам, на нефтепромыслах теряется в общем до 3,5 % всей добываемой нефти - при сборе и сепарации на промыслах, а также при транспортировке по трубопроводом. Велики потери нефти из резервуаров из-за несовершенства их конструкции. Наибольшую опасность представляют выбросы в атмосферу и разливы нефти при авариях. В среднем в зоне месторождений и трасс нефтепроводов на каждый квадратный километр приходится 0,02 т. разлитой нефти в год. Зона сплошного уничтожения растительного покрова за счет проезда транспорта на трассах составляет около 80

%. На трассах трубопроводов ширина зоны непосредственного воздействия варьирует от 40 до 400 м.

Дан анализ [18] загрязнения окружающей среды в Атырауской и Актыбинской областях - районах разведки, добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти и газа. Отмечено, что на долю предприятий ТЭК приходится 48% выбросов вредных веществ в атмосферу, 36 сточных вод и свыше 30 % твердых отходов. Весьма актуальны вопросы охраны почвенно-растительного покрова при освоении нефтегазовых месторождений. В результате загрязнения почв в радиусе 500-800м. от буровой вышки растительность уничтожается на 70-80 %, а в радиусе 100 м. ее практически нет. В среднем в зоне месторождений и трасс нефтепроводов на каждый квадратный метр приходится 0,02 т. разлитой нефти в год. В Атырауской области насчитывалось 2395,15 (2000 г.) и 2300 га. (2001 г.) нарушенных земель, из них рекультивировано 493,04 (2000 г.) и 134,25 га (2001 г.). Предприятия-загрязнители: ТОО «ТШО» - площадь нарушенных земель 1881,6 га, рекультивированных 3,2; НГДУ «Кульсары нефть» - 14,1 и 7,9 га. Серьезной экологической проблемой являются большие запасы комовой серы (более 8 млн. т.). По Актыбинской области основными загрязнителями атмосферного воздуха являются ОАО «СНПС-Актыбемунайгаз» и «Интергаз Центральная Азия», на долю которых в 2001 г. приходилось 85,16 %, а в 2002 г. 88,35 % выбросов загрязняющих веществ. Также освещены проблемы загрязнения воздуха попутными нефтяными газами, сточными водами, радиационного загрязнения и их влияния на экосистему Каспия.

Показано [19], что наибольшее неблагоприятное экологическое воздействие на территории Северного Прикаспия связано с освоением, имеющего высокое содержание сернистых примесей, Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (КНГКМ), которое зачастую ведется с грубыми нарушениями природоохранных требований. При этом выводятся из сельскохозяйственного оборота большие площади земель, выбрасываются в атмосферу тысячи тонн вредных веществ, в том числе сернистый ангидрид и сероводород. По состоянию атмосферного воздуха наблюдались единичные случаи превышения ПДК диоксида азота в населенных пунктах. Отмечено, что дальнейшее увеличение объемов добычи будет сопровождаться ростом выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, и к 2005 г. достигнет 40,0 тыс. т. Для водных источников КНГКМ - р. Утва и р. Березовка - характерна высокая степень минерализации -223-684 мг/л. Загрязненность р. Березовка составляет 1,1-1,5 ПДК, азотом нитритным 3-6 ПДК, нефтепродуктами до 0,03 мг/л. По состоянию земельных ресурсов выявлено, что из всей площади месторождения - 32,4 тыс. т, или 67 % (21,7 тыс. т. га.) составляет «угнетенная зона», площадь грифонной «мертвой зоны» - 99 га.

Ряд работы посвящены экологическим состоянием конкретных месторождениям нефтегазодобычи [20-29] и их влияний на окружающей среды.

В работах [20-25] дана характеристика деятельности компании «Тенгизшевройл» и ее влияние на окружающую среду. СП «Тенгизшевройл» (ТШО), созданного в 1993 г. на основе контракта между Правительством Казахстана и компанией «Шеврон» сроком на 40 лет. Отмечено, что добыча

нефти возросла до 11 млн.т. при эксплуатации 47 скважин. Объектами воздействия хозяйственной деятельности ТШО являются атмосферный воздух, почвенно-растительный покров, животный мир, подземные воды. Наблюдения за качеством воздуха осуществляются с 1994 г. на стационарных постах п. Сарыкамыс, ферме Кенарал, месторождении Тенгиз и вахтовых поселках Тенгиз и ТШО. Данные наблюдений свидетельствуют о том, что с ростом уровня добычи нефти увеличились фоновые концентрации загрязняющих веществ в воздухе, но они не превышают ПДК. Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха являются факельное хозяйство ГПЗ, промысел и дымовые трубы. Осуществляются рекультивация нарушенных земель и процесс поэтапного самовосстановления фитоценозов возле нефтяных скважин. Отмечены изменения численности и видового разнообразия наземных позвоночных. Так, в период активного бурения скважин произошло сокращение численности сайги, волка, лисицы и др. животных. В настоящее время происходит обратный процесс - заселение территории некоторыми видами млекопитающих, пресмыкающихся и земноводных. Захоронение промышленных сточных вод осуществляется в неокомский подземный горизонт, который не имеет практического значения из-за высокой минерализации. Отмечена роль ТШО в решениях социально-экономических проблем Атырауской области [20]. Кенжегалиев А.К. с сотрудниками [21-24] изучили состояние воздуха, воды и почвы Тенгизского нефтегазового месторождения с 1993 года. Ими проведен мониторинг экологического состояния природной среды Тенгизского региона. Перед началом мониторинга составлена его программа, которая согласована с контролирующими государственными органами (областными санэпидстанцией и управлением ООС). В программу включены все составляющие окружающей среды (воздух, почва, вода Каспийского моря, грунтовая вода вокруг отходов, а также на самом месторождении). Подробно описано состояние отдельных составляющих окружающей среды. Представлены максимальные концентрации загрязняющих веществ в атмосфере населенных пунктов, прилегающих к Тенгизскому нефтегазовому комплексу. Концентрация загрязнителей не превышает ПДК максимально разовых, установленных для населенных пунктов (по  $H_2S$  - 0,008 мг/м,  $SO_2$  - 0,5 и  $NO_2$ -0 085) присутствуют почти в одном и том же количестве независимо от направления ветра и не превышают ПДК. Анализ нефтяных углеводородов в воде и почве показал, что их суммарное содержание не превышает ПДК (0,05мг/л). На мониторинговым исследованием на геодинамическом полигоне Тенгизского месторождения [25] отмечается, что разработка эксплуатируемых месторождений углеводородов провоцирует геодинамические события, которые могут проявляться в виде землетрясений, активизации разломов, деформаций (просадок) земной поверхности, горизонтальных сдвижений массивов горных пород, поверхностного разломообразования. По интенсивности, масштабам проявления и последствиям эти природные процессы могут быть сильными, а в ряде случаев катастрофическими. Рассмотрено [26] нефтяное загрязнение почв, биоты, атмосфера и водных систем на двух месторождениях - Сазан-Курак в Атырауской области и Узеньское в Мангистауской области. Подробно дан анализ загрязнения почвенного покрова в

аридной зоне, где процесс самоочищения происходит очень медленно. Важная роль при этом принадлежит углеродооксилирующим микроорганизмам при проведении рекультивации загрязненных и нарушенных почв. Изучено [27] экологическое состояние окружающей среды Курмангазинского района Атырауской области при проведении сейсморазведочных работ. Проанализировано состояние атмосферы, поверхностных и подземных вод, почв, грунтов, растительности и животных, а также здоровья населения территории. Дана краткая характеристика [28] экологического состояния Приэмбаинского нефтеносного района, находящегося в северо-восточной части Прикаспия. Изучено влияние крупных предприятий нефтегазовой промышленности на отдельные природные комплексы и отрицательное воздействие их вредных выбросов на окружающую среду. Рассмотрены проблемы загрязнения [29] атмосферы предприятиями ОАО «Казахойл-Эмба» в Атырауской области. Одно из крупнейших предприятий - НГДУ «Жайыкнефть», основная деятельность которого - добыча нефти и газа. В состав НГДУ входят нефтепромыслы: Мартыши, Жанаталап, Ровное, Новобогат, Карачаганак. В процессе эксплуатации этих месторождений происходят организованные и неорганизованные источники выбросов. В атмосферу выделяются твердые частицы, сернистый ангидрид, оксид углерода, оксиды азота и углеводороды. Приведены количественные данные о выбросах за 1995-1999 гг. Установлено, что уменьшение выбросов связано со снижением добычи нефти. Как объем добычи, так и количество выбросов за 1999 г. составили 85 % от аналогичных показателей в 1995 г. Рекомендовано провести ряд мероприятий по охране окружающей среды в целях уменьшения вредных выбросов в атмосферу, усовершенствовать технологические схемы добычи и подготовки нефти с полной утилизацией попутного газа и другие природоохранные мероприятия. Оценке воздействия на окружающую среду нефтегазового комплекса Атырауской и Мангистауской области посвящены работы [30,31]. Атырауская область занимает особое место среди регионов и зон экологического бедствия Казахстана [30]. Экологическая ситуация здесь формируется под влиянием природных и антропогенных факторов, важнейшими из которых являются подъем уровня Каспийского моря и бурное развитие нефтегазового комплекса. Нарастание добычи нефти и газа, высокая агрессивность извлекаемого сырья влияют на процессы интенсивного загрязнения атмосферы, поверхностных и грунтовых вод, а через них - почвенного и растительного покрова в которых накапливаются тяжелые металлы, радионуклиды и нефтепродукты. Отмечено, что отделение попутного газа от сырой нефти позволит сохранить не только высокую производительность скважин, но и избавит «Тенгизшевройл» от проблемы утилизации серы. Модернизация НПЗ (г. Атырау) улучшит экологическую ситуацию, значительно сократит количество выбрасываемых в окружающую среду отходов и вредных веществ. Замена этилированного автомобильного бензина неэтилированными сортами снизит уровень загрязнения окружающей среды. Реконструкция НПЗ включает современные технологии каталитического риформинга бензина гидроочистки, каталитической депарафинизации дизельного топлива.

Резкое ухудшение природной среды связано с ежегодным увеличением объема добычи, транспортировки нефти в регионе. Выбросы вредных веществ в атмосферу на одну тонну добытой нефти увеличились у ОАО «Казахойл-Эмба» в 1,7-2,0 раза, у ТОО «Тенгизшевройл» - в 1,45 раза, что больше, чем в целом по России. Состояние экосистемы в Атырауской области охарактеризовано как предкризисное. В случае непринятия комплекса защитных мер региону грозит экологическая катастрофа с тяжелыми последствиями не только для данной местности, но и в глобальном масштабе. Промышленное освоение месторождений углеводородного сырья в Мангистауской области привело к ухудшению экологической обстановки в районах разведки, добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти и газа. На этих территориях накоплено значительное количество производственных отходов, замазученных грунтов и сырой нефти. В процессе разработки нефтегазовых месторождений почвенный покров претерпел существенные изменения, связанные с механическими и транспортными воздействиями, загрязнением нефтепродуктами, тяжелыми металлами, радионуклидами, пластовыми водами производственным и буровым мусорами. Дан [31] перечень основных видов отходов следующих нефтедобывающих предприятий: ОАО «Озеньмунайгаз», ОАО «Мангистаумунайгаз», АО «Каражамбасмунай», НКТН ЗФ «КазТрансОйл». Острой остается проблема загрязнения атмосферного воздуха окислами азота и серы, сажой и сероводородом в районах нефтепромысла. С развитием Актауского морского торгового порта отмечаются аварийные разливы сырой нефти. Экологической нагрузкой для экосистемы моря также является сжигание пластовых флюидов и попутного газа на морских платформах во время эксплуатации и опробования скважин. Не решен вопрос и с утилизацией серы. Загрязнение окружающей среды в районах нефтедобычи является одной из 7 приоритетных экологических проблем Республики Казахстан. Техногенная деградация земель, как показывают Фотоснимки, сделанные из космоса, в зонах промышленного освоения нефтяных месторождений достигает 30 %. На долю нефтегазового комплекса приходится порядка 70 % источников выбросов в атмосферу и около 2/3 их объема [32]. В структуре национальной безопасности экологическая безопасность занимает особое место. Это обусловлено тем, что все виды безопасности так или иначе не могут быть в достаточной мере реализованы без экологического обеспечения. По современной классификации национальную безопасность составляют: экономическая, продовольственная, политическая, военная, демографическая, экологическая, информационная, социальная и духовно-нравственная. Согласно мировому экологическому рейтингу Казахстан отнесен к зонам экологического бедствия, где ухудшение окружающей Среды достигло своего критического уровня, за которым находится прямая опасность физическому и генетическому здоровью населения, видовому составу флоры и фауны, истощению природных ресурсов [33]. В работах [34-37] затрагиваются проблемы оптимизации размещения объектов нефтегазовой отрасли с учетом экономика-экологических критериев. Приведены [34] некоторые типовые проектные решения и их воздействие на окружающую среду при размещении объектов нефтегазовой промышленности. Проведенный комплекс исследований

природных средств, изучение функционирования объектов нефтегазовой промышленности на природоохранных зонах Атырауской области, анализ типовых проектных решений позволили выделить основные проблемы, решение которых необходимо при обустройстве новых и существующих месторождений нефти и газа. Подробно рассмотрены вопросы выбора оптимальной трассы магистральных трубопроводов с учетом охраны окружающей среды. В работе [35] моделируется гидродинамика прибрежной зоны Каспийского моря, включающая в себя следующие процессы: ветровое перемешивание водной массы в море; распространение примесей, поступающих с моря; влияние проточности бассейна на качественный состав воды; динамика приземного слоя атмосферы. Интерес представляет распределение загрязняющего вещества в море и в атмосфере в зависимости от метеорологических факторов, направления и силы ветра. Динамические процессы в прибрежной зоне исследуются при различных режимных параметрах, метеорологических и климатических условиях. Используя описанные методы, можно построить математические компьютерные модели, применяемые при расчете экологических задач. С помощью этих моделей можно имитировать состояние водно-воздушной среды и получить результаты, которые могут существенно повлиять на экологическую безопасность. При проектировании и размещении предприятий, магистральных трубопроводов, сооружений и др. объектов нефтегазодобычи и переработки, особенно в экологически чувствительных районах Прикаспийского региона, необходимы создание охранных санитарно-защитных зон и обеспечение экологической безопасности. При этом должны быть предусмотрены меры по обезвреживанию и утилизации вредных нефтегазовых отходов, эффективные меры предупреждения загрязнения окружающей среды, рациональное использование природных ресурсов. Сообщается [36] что, задачи оптимизации размещения производственных объектов в экологически чувствительных районах Прикаспийского региона можно формализовать с учетом многокритериальности и нечеткости исходной информации на основе методов теории нечетких множеств и экспертной оценки. Учет факторов существующих экологических особенностей экосистем на стадии проектирования позволяет выработать эффективные с экологических позиций тактические решения, уменьшить дестабилизирующее воздействие на компоненты экосистем при осуществлении работ по обустройству инфраструктуры и, таким образом, соблюсти стратегические цели, сократив экологические риски будущей эксплуатации производственных объектов и сооружений. Впервые описаны [37] подходы к интегральной оценке экологической чувствительности территорий и акваторий в районах антропогенного воздействия. Описано 2 уровня экологического анализа - по гео- и биотическим компонентам. Первый определяет крупные зоны, второй - инфраструктуру этих зон. Результатом анализа является карта экологической чувствительности, которая может быть использована при планировании как инженерных, так и природоохранных мероприятий. Рассмотрены [38] проблемы загрязнения окружающей среды предприятиями нефтегазовой и нефтехимической отраслей. Отмечено, что из-за отсутствия данных о загрязняющих веществах, состоянии атмосферного воздуха, водных и земельных ресурсов невозможно

реально оценить ущерб, наносимый окружающей среде и здоровью населения. Для оценки и прогнозирования влияния нефтегазовых комплексов на окружающую среду предложено провести следующие мероприятия: классифицировать основные загрязнители по степени токсичности объемов, способам загрязнения природной среды и на этой основе определить наиболее опасные источники вредных веществ; разработать схемы, таблицы и на их основе составить экологическую карту загрязнения территории месторождений углеводородного сырья с использованием современных методов машинного анализа и программирования; провести сравнительный анализ эффективности методов расчета и оценки нанесенного экономического ущерба природной среде загрязняющими веществами с учетом влияния на этапах разведки, добычи, сбора, подготовки, транспортировки хранения и переработки нефти; разработать систему применения эффективных методов эксплуатации экономической деятельности нефтегазодобывающих управлений с учетом экологической безопасности.

## **1.2 Влияние техногенных отходов на почву и растительность Казахской части Прикаспия**

Экологические проблемы бассейна Каспийского моря стали предметом тревоги не только населения и государственных структур пяти Прикаспийских стран, но и мировой общественности, международных организаций. В работе [39] опубликованы некоторые результаты исследований процессов опустынивания казахской части Прикаспия. Исследована территория 2-х областей Казахстана - Атырауской и Мангистауской, расположенных в береговой зоне Каспия. Комплексный анализ экологического состояния показал, что наиболее действенным фактором опустынивания является антропогенная реорганизация экосистем региона. Установлено, что типы и степень антропогенного опустынивания находятся в прямой зависимости от характера, специализации и продолжительности хозяйственного воздействия. Аканбаев И.К. и Фаизов К.Ш. об охране почв нефтегазовых месторождений Казахстана [40] отмечает, что общая площадь нефтезагрязненных почв на территориях Прикаспийской низменности и Мангышлака достигает 200 тыс. га. В этих почвах необратимо изменяются химические, физико-химические и водно-физические свойства, нарушается деятельность почвенных микроорганизмов и окислительно-восстановительный потенциал. Показано, что в загрязненных почвах возрастают засоление, рН среды и щелочность, а также содержание свинца, цинка, бария, стронция и других тяжелых металлов. Загрязняющие токсичные вещества нефти оказывают ингибирующее влияние на рост и развитие растений, их компоненты содержат канцерогенные полициклические углеводороды (нафталины, аценафены, пирены и др.). Восстановление природных свойств нефтезагрязненных почв зависит от проведения мелиорации. Использование нефтеокисляющих бактериальных препаратов и нефтекоагулянтов, а также орошение, внесение удобрений и фитомелиорация адаптированными к нефтезагрязнению растениями способствуют ускорению трансформации

полициклических углеводородов, очищению и восстановлению почв. В сообщении Диарова М.Д. и др. [41] о загрязнении и деградация почв Атырауской области отмечено, что в сельскохозяйственном производстве области ведущее место принадлежит отгонному скотоводству. Основу кормовой базы для него составляют пастбища, площадь которых равна 9678,5 тыс. га., в том числе 4333,0 тыс. га обводненных (44 %). Дефицит воды отражается на низком уровне обводненности пастбищ, что приводит к перегрузке и, как следствие, к деградации пастбищ и пастбищного покрова. Сбито и засорено 24 % весенне-летне-осенних пастбищ. Почвы в области подвержены загрязнению в различной степени, связанной с деятельностью предприятий нефтегазового комплекса. Основными источниками загрязнения являются нефтяной и газовой шламы, сточные и попутные воды, углеводороды, оксид серы и азота, сероводород, газовый конденсат и др. Основными причинами загрязнения являются аварийное фонтанирование разведочных скважин, аварии транспортных средств, разрывы нефте-, газо-, продуктопроводов, нарушение герметичности оборудования при хранении нефти и газа. Отмечается большая замазученность территории промыслов. Проведены [42] основные исследования и определены уровни загрязненности почвогрунтов в Атырауской, Мангистауской и Актобинской областях на месторождениях Грядовое, Бесболек, Каратайкыз; площадях Бегайдар, Северный Каражанбас, Комсомольское, Тенге, Акжар, Каратобе и участке Северный. Как показали результаты мониторинговых исследований в районах нефтедобычи, наиболее уязвимыми к воздействию являются почвенные экосистемы. Так, на участке Бегайдар содержание нефтепродуктов в почвенных пробах, отобранных в местах разлива, достигает 4,8-101,0 г/кг, на месторождении Грядовое - 1000 мг/кг (1,0 г/кг). На нефтепромыслах Бесболек и Каратайкыз, в устьи ряда скважин, а также на расстоянии до 10 м выявлены очаги нефтяного загрязнения почвогрунтов, где содержание нефтепродуктов в образцах почв на глубине 0-10 см. колеблется от 1.6 до 153,7 г/кг. На территории 16 законсервированных и ликвидированных скважин месторождения Комсомольское в почвенном покрове на глубине 0-20 или 20-40 см. концентрация нефтепродуктов составляет 10,2-82,4 г/кг. Содержание нефтепродуктов на месторождениях Актобинской области составляет 1,56-2,00 г/кг. На территории участка Северный обнаружено и обследовано состояние 23 законсервированных скважин. У устьевых участках 10 скважин содержание нефтепродуктов достигает 10,0-39,0 г/кг. Сделан вывод, что на территории Западного Казахстана наблюдается значительное загрязнение почвогрунтов нефтепродуктами. Рассмотрены [43] проблемы загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами, которые являются основными техногенными загрязнителями в местах добычи и транспортировки. По своим последствиям нефтяные загрязнения очень опасны для Каспийского моря. В настоящее время уровень загрязнения морской воды в районах, прилегающих к Мангистауской области, достигает 10-13 ПДК. Общая площадь земель, занятая нефтяными загрязнениями, составляет 194 тыс. га. Описаны основные пути химических и биологических превращений углеводородов в воде и почве. В результате совокупности описанных реакций,

включающих физико-химическую деструкцию и биологические превращения, нефть и нефтепродукты в окружающей среде трансформируются в более простые соединения углерода - углекислый газ, окисоединения и карбоновые кислоты. Небольшая часть наиболее высокомолекулярных фракций нефти остается в виде смоло и асфальтообразных продуктов, которые в силу своей твердости, низкой растворимости и летучести представляют наибольшую угрозу для окружающей среды. Исследовались [44] образцы почв Западного Казахстана ядерно-физическими методами. Комплексное использование рентгено-флюоресцентного анализа, метода ядерно-магнитного резонанса и ЭПР-спектроскопии позволило получить данные по качественному и количественному содержанию микроэлементов в образцах почв. Расчеты содержаний элементов в образцах почв производились методом РФА сравнением со стандартными образцами СП-2 ГСО 901-76 и СП-3 ГСО 903-76 в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,0001 вес. %. Для определения уровня техногенных загрязнений нефтью, с помощью метода ЯМР исследованы образцы почв сравнением с серией модельных образцов почв, в которые вносили от 1 до 15 % нефти малой вязкости. На основе ЭПР-электрометрических измерений отработана методика количественного определения парамагнитных примесей марганца, ванадия и нефтяных загрязнений сопоставлением со спектрами эталонных образцов с дозированными добавками тяжелых нефтей. Исследования показали, что в почвах Западного Казахстана содержится значительное количество марганца, следы свинца, а также повышенное содержание железа, соответствующее уровню техногенных загрязнений. Спектральным методом [45] определены химические элементы (Zn, Си, В, Со, Мд, Мо) в образцах почв, отобранных на месторождениях Прикаспия. На территории нефтепромыслов Прикаспия в области формирования нефтехимического стока (Доссор, Макат, Сагыз, Кульсары, Тюлюс) отмечается накопление выше значений ПДК валовых и подвижных форм цинка, меди и свинца, значительное сульфатно-хлоридное засоление преобладающих бурых пустынных почв. В области транзита загрязненного стока (месторождения Косчагыл, Каратон, Кошкар, Сарыкамыс) на луговых приморских почвах и солончаках валовое содержание составляет (мг/кг): цинка - 20-55, меди - до 29, свинца - 40-55 и кадмия - 2. Отмечено увеличение содержания их подвижных форм, особенно свинца (6-16 мг/кг.), а также характерным является высокое хлоридно-натриевое засоление почв. В области разгрузки загрязненного стока резко возрастает содержание в почвах свинца (24-40 мг/кг.), меди (8-23 мг/кг.), цинка (до 62 мг/кг.) в северной части побережья. Засоление почвенного покрова достигает степени приморских солончаковых почв и солончаков. Предложены [46] принцип и схема экомониторинга почвенного покрова, апробированная в 1993 г. Показана область применения (сельское хозяйство, здравоохранение, экология и пр.) для решения стратегических задач эффективного развития народного хозяйства, принятия практических решений в сфере планирования и управления землепользованием. Рассматриваются [47] вопросы экологического районирования нарушенных территорий Прикаспийского региона. По совокупности условий почвообразования, составу, структуре и антропогенной нарушенности почвенного покрова территория разделена на 15 экологических

районов. Главные региональные особенности экологического состояния почвенного покрова определяют: широкое распространение бурых пустынных, луговых приморских и солонцово-солончаковых комплексов в Прикаспийской низменности, где преобладают засоление и дефляция почв очагами нефтехимического, радиоактивного загрязнения, техногенного разрушения и пастбищной деградации; бурых и лугово-бурых маломощных почв низкогорного Мангышлака и Тупкаргана с очагами эрозии и вторичного засоления орошаемых земель; серо-бурых сильно карбонатных почв равнинного Мангышлака с интенсивным проявлением техногенного разрушения, нефтехимического и радиоактивного загрязнения; сильная пастбищная деградация в песчаных массивах и серо-бурых карбонатно-гипсоносных почв плато Устюрт с очагами техногенного разрушения почвенного покрова. Дается описание экологической обстановки по каждому из 15 выделенных экологических районов и мероприятия по ее улучшению. В работе [48] приводятся результаты обследования почвы населенных пунктов, прилегающих к нефтегазовым месторождениям Западного Казахстана. По своему составу сами почвы различных регионов отличаются друг от друга, соответственно будет различна и их степень загрязнения. Например, почва Тенгизского месторождения по механическому составу относится к супель и песок, по окраске коричневая или светло-коричневая и бесструктурна. Содержание нефтепродуктов в разные времена года колеблется от 0,1 до 3 мг/кг. Почвы населенных пунктов вокруг Карачаганакского газоконденсатного месторождения - глина, тяжелый и средний суглинок, по окраске черная, структура кубовидная или комковая, содержание нефтепродуктов - соответственно 0,01-0,6 мг/кг. Рассматриваются [49] проблемы нефтехимического загрязнения почв Озенского нефтехимического комплекса. Отмечается, что почвы данного региона неустойчивы к антропогенным нагрузкам, характеризуются высокой степенью техногенного разрушения и нефтехимического загрязнения. На месторождениях разрушено свыше 30 тыс. га почвенного покрова, в том числе замазучено более 10 тыс. га площади. Прогрессирующее развитие процессов деградации почв может привести к необратимым экологическим и социально-экономическим последствиям.

Рассмотрено [50] влияние нефтезагрязнения на генетические свойства почв, их экологические последствия на территории Западного Казахстана. Нефтехимическое загрязнение отмечается на площади всех действующих нефтегазовых месторождений и трассах магистрального нефтепровода. Приводятся данные об авариях на отдельных предприятиях, а также эколого-химических и санитарно-гигиенических последствиях разлива нефти, замазучивания почвенного покрова и загрязнения атмосферного воздуха. Отмечается, что эколого-химические последствия загрязнения почв нефтью находятся в прямой связи с их количественно-качественным составом, физико-механическими свойствами и токсичностью компонентов, которые сильно отличаются в зависимости от месторождения нефти и усиливаются чрезмерной техногенной нагрузкой. Реабилитация нефтезагрязненных почв находится в прямой связи и зависимости от климата, механического состава, обеспеченности

гумусом и элементами минерального питания растений, аэрации и увлажнения, стимулирующих жизнедеятельность углеродоокисляющих микроорганизмов.

Исследовано [51] содержание тяжелых металлов в образцах почвы Тенгизского месторождения Атырауской области. Проведена оценка фактического фонового загрязнения, в частности, определение содержания свинца, меди, железа, цинка в пробах почвы и растений на территории предприятия «Тенгизшевройл». Предварительные результаты показывают, что содержание тяжелых металлов в почвах и растениях можно рассматривать как химический загрязнитель с потенциальной мутагенной опасностью.

Оценка влияния нефтехимического загрязнения на почвенный покров Прикаспия проводилась [52] в северо-восточной части Прикаспийской низменности, где действуют свыше 60 % нефтегазовых предприятий Атырауской области (Доссор, Макат, Кульсары, Каратон, Тенгиз и др.). Изучен почвенный покров нефтепромыслов Восточного Прикаспия. Показаны источники и состав загрязнителей почв и воды Каспийского моря, связанные с химическим составом нефти и стоковых промышленных вод.

Рассмотрен [53] комплекс вопросов по охране окружающей среды, связанных с добычей и переработкой нефти в Приэмбинском районе Западно-Казахстанского региона. Очагом техногенного загрязнения считается весь Приэмбинский район, где бурение, обработка скважин и добыча продолжаются уже более 60 лет. Предлагается комплексный подход, который заключается во всестороннем дальнейшем изучении взаимосвязей всех компонентов геосистемы и их изменения под влиянием техногенных воздействий в подготовке статистической информации о дальнейшем развитии региона, особенно о новых районах освоения месторождений нефти и газа.

Исследования [54] показали, что глубина нефтехимического загрязнения почв на месторождениях изменяется в пределах 22-82 см. и достигает на старейших промыслах мощности 5-10 м., в том числе битумная кора -25-50 см. Кроме того, при разливе бурового шлама происходит погребение исходных почв и формирование специфических техногенных почв, в которых отмечается высокое содержание бария, серебра и цинка. Исследованиями на семи нефтяных месторождениях (Тенгиз, Каратон, Косчагыл, Сагыз, Кульсары, Доссор, Досмухамбетинское) с помощью инфракрасной спектроскопии установлено, что под воздействием спонтанной микрофлоры нефть, разлитая на поверхности почвы, претерпевает определенные изменения в сторону осоления и утяжеления состава.

Изучалось влияние нефтяного загрязнения на комплекс почвенных нематод [55-59]. Установлено [55], что нефтяное загрязнение значительно снизило плотность нематод в почве и обеднило их фаунистический состав. В почве загрязненного участка плотность нематод была в 5,4 раза ниже, чем в почве чистого. Под влиянием нефтяного загрязнения изменилась трофическая структура сообщества нематод. Снижалась численность нематод всех трофических групп, однако количество микофагов и бактериофагов возрастало.

Изучалось влияние [56] нефтяного загрязнения на комплекс почвенных нематод, сообщество которых в почвах восточного побережья Каспийского моря

в Казахстане представлено 9 родами, 6 семействами, 4 отрядами. Сравнивались количественные показатели и эколого-фаунистическая характеристика комплексов нематод на участках, подверженных нефтяному загрязнению с контрольными однотипными видами, расположенными на расстоянии более 20 км от места нефтедобычи. Установлено, что нефтяное загрязнение уменьшило плотность нематод и фаунистический состав. Сильное нефтяное загрязнение уничтожило их популяцию. Количество трофических групп снижалось, а процент бактериофагов возрастал. Фаунистический комплекс нематод сформировался под действием аридного климата и засоленности почв. Поэтому он характеризуется небольшой плотностью и видовым разнообразием и легко разрушается при нефтяном загрязнении.

Изучено [57] влияние нефтяного загрязнения на численность, биомассу почвенных микроорганизмов и ферментативную активность почвы, установлено, что наибольшие изменения наблюдаются в течение 28 суток. В динамике изменения численности и биомассы микроорганизмов выделены периоды: угнетения (токсическое действие нефти) повышения (адаптация к загрязнителю) относительной стабилизации. Снижение остаточного количества нефти связано с повышением численности микроорганизмов. Отмечено, что самый высокий процент потребления нефти приходится на 7-14 сутки, когда численность микроорганизмов значительно повышается. Почвенные ферменты реагируют на нефтяное загрязнение по-разному. Так, инвертазная активность после нефтяного загрязнения ингибируется, а активность каталазы повышается, что обусловлено повышением уровня окислительно-восстановительных реакций, связанных с биodeградацией нефти.

В обзоре [58] рассмотрены современные микробиотесты мониторинга загрязнения почв тяжелыми металлами. Указано, что микробиологические индикаторы позволяют отследить токсический, мутагенный и канцерогенный эффекты загрязненной почвы.

Анализ современного состояния растительного покрова Атырауской области показало [59], что значительная его часть деградирована в результате процессов опустынивания, основная причина - хозяйственная деятельность человека. Происходит изреживание растительного покрова, сокращаются виды растений, увеличивается количество сорных растений. В дельте р. Урал и на побережье Каспийского моря распространены густые заросли тростника, которые играют большую роль в уменьшении абразии (разрушении) берегов. Вытеснение поедаемых трав ядовитыми и не поедаемыми вдоль долины р. Урал приняло катастрофический характер. Происходит длительная деградация почвенно-растительного покрова в пойме р. Урал. Для рационального использования земель, охраны почв и растительности рекомендовано принятие комплексных мер. Проведено исследование [60] последствий влияния нефтепродуктов на живую природу, закономерностей поведения нефти в экосистеме почва - растительность на территории Тенгизского нефтегазоносного месторождения. Установлено, что в образцах весеннего периода концентрация свинца колеблется в пределах 0,00-4,5 (в растениях) и 3-15 мг/кг. (в почве); цинка - 19,5-63 и 16,5-28; меди - 4,5-19,5 и 7,5-25,5; железа - 675,0-967,0 и 10,5-3682,5 мг/кг. соот-

ветственно. Осенью в растениях и почве из зоны нефтепромыслов Тенгиз содержание тяжелых металлов составляет, мг/кг: свинец - 1,5-19,2 (в растениях), 1,5-7,5 (в почве); цинк - 4,5-138 и 10,5-39; медь - 4,5-18 и 4,5-12 мг/кг соответственно. В пробах растений отмечена повышенная концентрация микроэлементов в осеннее время, в весенних пробах почвы содержание меди составляет 22,5 мг/кг, а в растениях - 7,5 мг/кг. В пробах почвы г/п. Кульсары также наблюдается повышенная концентрация свинца 30 мг/кг (ПДК 20 мг/кг), а в пробах растений - 0,75 мг/кг. Авторы [61] показали, что превышение уровня тяжелых металлов в почве и растениях обусловлено увеличением нефтепродуктов в почве. В контрольной зоне -пункт Алмалы, где в наименьшей степени загрязнена почва, - содержание нефтепродуктов незначительно, тогда как в остальных районах г. Атырау и Атырауской области отмечается тенденция к увеличению нефтяного загрязнения. По результатам содержания нефтепродуктов в почве весенние показатели примерно на порядок выше осенних, что, по-видимому, связано с весенними паводками, т. е. происходит смыв разливов нефти, образующихся при бурении скважин. Отмечается, что в последнее время [62] в связи с увеличением добычи нефти масштабы загрязнения Каспийского моря значительно возросли. Нефтяными загрязнениями охвачена почти вся акватория моря. Загрязнение прибрежной полосы нефтью и нефтепродуктами, ядовитыми газами является причиной массовой гибели планктона и других видов морской флоры и фауны. Отмечены случаи массовой гибели водоплавающих птиц. Актуальны вопросы охраны почвенно-растительного покрова. Большое количество растений на расстоянии 2-3 км от газовых факелов сильно повреждается, а в радиусе 200-250 м они исчезают полностью. Для сохранения многообразия живой природы и предотвращения негативных последствий техногенного развития необходимы совместные усилия прикаспийских государств. Главный приоритет принадлежит комплексному и экологически безопасному развитию структурных звеньев хозяйства. Круг решаемых при этом задач: обоснование экономически и экологически допустимых объемов ежегодной добычи нефти, глубины ее переработки, качественных изменений в структуре промышленности.

### **1.3 Отходы военных полигонов и промышленности**

На полигонах Капустин Яр и Азгир [63] проведено 45 ядерных взрывов, запущено около 24 тыс. зенитно-управляемых ракет в том числе ракеты и ракетносители с топливом гептил первого класса опасности, испытано 177 образцов вооружений и боевой техники, ликвидированы на грунте ракеты средней дальности с выбросом в атмосферу десятков тысяч тонн высокотоксичных химических элементов. В результате нанесен большой вред биосфере и прежде всего здоровью людей, что подтверждается научными исследованиями. В ряде районов сложилась кризисная экологическая ситуация: значительно возросли заболеваемость и смертность людей, особенно младенческая, снизилась рождаемость, увеличилось количество рожденных с аномалиями. Авторы выступили с обращением к правительству и руководителям исполнительных органов ускорить принятие Закона о социальной защите граждан, пострадавших

вследствие испытаний ядерного, ракетного и другого оружия на полигонах Капустин Яр и Азгир. О влиянии ракетно – ядерных испытаний на состояние окружающей среды и о результатах проведенных исследований опубликованы в работах [63-75]. Влияние «Мирных» подземных ядерных взрывов на биогеоценоз прилегающих территорий объектов «Галит» показали [64], что значительная часть проб почв имеет повышенную  $\alpha$ -активность, обусловленную обогащением почв искусственными радионуклидами  $Ru^{239}$ . Интенсивность  $\alpha$ -излучений в растениях в 27 раз меньше, чем в почвах. Эти данные показывают, что в растениях происходит менее интенсивное накапливание носителей  $\alpha$ -активности: изотопов  $U^{238}$ ,  $U^{234}$ ,  $Th^{230}$ ,  $Th^{232}$ ,  $Th^{228}$ . Считают, что обнаруженная  $\alpha$ -активность связана с  $Ra^{226}$  и продуктами его распада. Преимущественное накопление растениями радия по сравнению с ураном и торием доказано работами В.И.Ковалевского,  $\beta$ -активность растений в 25 раз превышает  $\alpha$ -активность, что почти в 1,6 раза ниже, чем в почве. Исследование проб экскрементов животных показало, что распределение интегральной  $\alpha$ - и  $\beta$ -активностей более однородно, чем в почвах и растениях. Повышенное содержание  $\alpha$ -активности в экскрементах животных свидетельствует о том, что их источниками являются не только растения, поедаемые животными, но и другие факторы (вода, атмосферная пыль). Полученные результаты по пробам почв, растений и экскрементов животных свидетельствуют о наличии заражения территории продуктами ядерных взрывов. Исследованиями [65] проведенными после ядерных взрывов, показано, что интегральная радиационная активность почв колеблется в пределах:  $\alpha$ -излучения  $205-725 \times 10^{10}$  Ки/кг,  $\beta$ -излучений от  $152 - 334 \times 10^{10}$  Ки/кг и  $\gamma$ -излучений от  $20 - 205 \times 10^{10}$  Ки/кг. Значительная часть исследованных проб почв показала повышенную  $\alpha$ -активность, обусловленную обогащением почв искусственными радионуклидами  $Ru^{239}$ . Интенсивность  $\alpha$ -излучений в растениях в 27 раз меньше, чем в почвах. Растения накапливают преимущественно  $Ra^{226}$ .  $\beta$ -активность растений в 25 раз превышает  $\alpha$ -активность, изменяясь от  $14,8 - 391,7 \times 10^{10}$  Ки/кг, что в 1,6 раза ниже, чем в почве. Повышенная  $\beta$ -активность растений связана с  $\beta$ -активностью  $K^{40}$  и искусственных радионуклидов  $Cs^{137}$  и  $Sr^{90}$ . Исследованием проб экскрементов животных показано, что распределение интегральной  $\alpha$ -и  $\beta$ -активностей более однородно, чем в почвах и растениях: уровень  $\alpha$ -активности в 7 раз выше, а  $\beta$ -активность в 1,4 раза ниже, чем в растениях и составляет  $110 \times 10^{10}$  Ки/кг. Повышенное содержание  $\alpha$ -активности свидетельствует о том, что их источниками являются не только растения, поедаемые животными, но и другие факторы - вода, атмосферная пыль,  $\gamma$ -спектрометрическим анализом показано, что источниками  $\gamma$ -излучений в экскрементах животных являются  $Ra^{226}$ ,  $Ra^{228}$ ,  $Th^{228}$ ,  $K^{40}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Co^{57}$ .

Исследовано воздействие радиоактивного излучения на элементный состав почвы и растений на территории Азгира [66], где были проведены подземные ядерные взрывы. Радиометрическое исследование, проведенное на территории полигона с помощью сцинтилляционного счетчика, показало превышение мощности излучения в 2-17 раз по сравнению с естественным радиоактивным фоном. Установлено, что концентрация радионуклидов ториевого ( $^{232}Th$ ) и

уранового ( $^{238}\text{U}$ ) рядов и  $^{40}\text{K}$  в образцах почв полигона Азгир не превышает средних значений для стран СНГ. Основной вклад в радиоактивное загрязнение вносят  $^{137}\text{Cs}$  (до 80%) и  $^{90}\text{Sr}$  (до 18 %). С целью биоиндикации возможного загрязнения полигона Азгир радионуклидами проанализированы пробы растений и животных. Анализ данных показал, что накопление радиоцезия в растениях составляет до 500 Бк/кг, в животных - до 300 Бк/кг. Это дает возможность предполагать, что повышенное содержание в почвах полигона Азгир большинства выявленных химических элементов может привести к дальнейшей их миграции в растения и далее в питающихся ими животных, к накоплению в организмах. Из растений и домашних животных токсичные элементы могут попасть в пищу и привести к заболеваниям и другим отрицательным последствиям.

Обобщены некоторые результаты [67] обследования населения в зоне Азгир современными методами (сканирующая электронная микроскопия, аппарат "Агнис" - акупунктурная неинвазивная диагностика всех систем организма). Наряду с этим исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) некоторых природных образцов, взятых как в экологически чистых районах, так и в расположенных поблизости от Азгирского и Тойсойганского полигонов. В результате внедрения дифференциального диагностического метода "эритротест" у большинства детей в зоне Азгир зафиксирована анемия тяжелой степени. Полученные модификации мембран эритроцитов, примембранных белков и белков плазмы наиболее характерны для пациентов Азгирской зоны - от перфорации и резких изменений самой мембраны до аггмутинации эритроцитов с потерей электронной плотности и функционально-дистрофических форм. Для изучения радиационного воздействия на природные объекты широко применяется метод ЭПР. По мнению авторов, для определения интегрального радиационного воздействия наиболее перспективным является исследование ЭПР зубов животных, т.к. локальные источники повышенной радиоактивности должны оказывать на зубы более очевидное воздействие, чем на другие природные объекты.

Ахметов Е.З. вместе с сотрудниками [68-72] рассматривали причины и степень загрязнения поверхностного слоя грунта Азгирского полигона (содержание цезия-137 в грунте превышает величину глобального запаса в почве - 65 мКи/км<sup>2</sup>). Для решения проблемы по ликвидации или ограничению распространения радионуклидов проводятся исследования по закреплению грунта. Изучено структурообразующее действие водорастворимых полимеров на солонцовые почвы с целью предотвращения водной и ветровой эрозии. Показана необходимость использования этих полимеров для закрепления почв в Азгире, учитывая почвенно-климатические особенности региона [68-71]. По данным радиоэкологического мониторинга Азгирского полигона отмечены [72] высокие уровни мощности экспозиционных (эквивалентных) доз на площадках А2, А3, А5 и А10 (до 1200 мкР/ч). Результаты определения удельной активности радионуклидов в образцах поверхностного почвенного слоя (0-5 см) указывают на значительную загрязненность цезием-137 (до 4476 Бк/кг) территории площадок А2, А3 и А10. Загрязнения имеют пятнистый характер и неравномерное распределение из-за некачественных рекультивационных работ. В настоящее

время из-за обнажения почвенных покровов вследствие водной и ветровой эрозии наблюдаются рецидивные проявления в виде вновь возникающих радиоактивных пятен. Площадки Азгирского полигона представляют собой зону повышенной опасности для людей при их бесконтрольном нахождении на площадках и несанкционированной хозяйственной или иной деятельности.

Проведено радиоэкологическое обследование [73] мест постоянного проживания людей в пределах границ полигонов, входящих в состав полигона Капустин Яр, населенных пунктов, расположенных на территории, прилегающей к полигону, а также мест падения ракетной техники, самолетов, и различных типов ландшафта. Выявлено загрязнение объектов окружающей среды тяжелыми металлами и радионуклидами. Основную опасность для населения в первую очередь представляют тяжелые металлы, находящиеся в питьевой воде в количестве, во много раз превышающие предельно допустимые концентрации, и локальные участки загрязнения радионуклидами техногенного происхождения. Исследованы [74] загрязнение объектов окружающей среды (ОС) и реальная химическая нагрузка на организм человека в регионе испытательного ядерного полигона Капустин Яр. Используются комплексные гигиенические методы в исследовании и дана оценка антропогенной нагрузки на организм человека. Описаны пути поступления химической нагрузки из различных сред ОС и особенности накопления и транслокации тяжелых металлов и других вредных веществ через растительную и животную пищу, воду. Реальная химическая нагрузка на организм населения дана при изучении административных районов, что является основой для дальнейшего изучения здоровья, профилактики и оздоровления населения региона.

Исследовались [75] санитарно-экологическое состояние окружающей среды и здоровье населения сельских районов ЗКО, прилегающих к ракетно-ядерным испытательным полигонам Капустин Яр и Азгир. Определены уровни загрязнения радионуклидами и тяжелыми металлами подземных и поверхностных вод, почвы, растительности. Содержание гептила в водах оз. Хаки-Сор доходит до 158 ПДК. Исследование миграции тяжелых металлов по пищевым цепочкам показало их отрицательное влияние на состояние здоровья людей. За последние 10 лет рождаемость в регионе снизилась до 50 %, смертность возросла до 70,5 %, естественный прирост снизился более чем в 2 раза. Резко возросла заболеваемость населения туберкулезом, болезнями почек, эндокринной системы, хроническим гастритом, сахарным диабетом, анемией, онкологическими болезнями, врожденными аномалиями. Показана необходимость проведения неотложных государственных мероприятий, направленных на снижение загрязнения окружающей среды и укрепление здоровья населения.

Проведены [76] радиоэкологические исследования в местах ядерных взрывов в мирных целях: объекты «Лира», «Батолит-2», «Регион-3», «Мангышлак», а также в Казталовском, Жанибекском, Урдинском районах Западно-Казахстанской области, находящихся в зоне потенциального влияния полигонов Капустин Яр, Азгир, Регион-3. В целом радиационный фон на исследованных территориях находится на уровне естественного. По сравнению с местами проведения ядерных взрывов большую опасность для здоровья представ-

ляет хвостохранилище Кошкар-Ата - бессточное озеро-отстойник промышленных, токсичных, химических и радиоактивных отходов которое расположено на берегу Каспийского моря в 5 км, к северу от г. Актау Мангистауской области. Для оценки степени загрязнения окружающей среды [77] при проливах невыработанного ракетного топлива при сбросе первых ступеней ракетносителей необходимо определить сценарий и основные стадии процесса пролива топлива и задать начальные и граничные условия. Авторами рассмотрен процесс загрязнения среды гептилом и на основе мезо-метеорологической модели приземной атмосферы построена математическая модель переноса аэрозольной примеси компонентов ракетного топлива в приземном слое атмосферы, включающая в себя уравнения неразрывности движения энергии и её состояния. Разработаны численная схема и алгоритм решения задачи. Полученные расчетные данные показывают, что загрязнение происходит в местах падения ракет, и его перенос на большие расстояния от точечного источника на земле невозможен. Выявлена закономерность [78] повышенной загрязненности почв по сумме веществ 1-го класса опасности (остатки ракетного топлива) в зависимости от мест падения ракет. Установлена высокая и чрезвычайно высокая степень опасности загрязнения почв по остаткам ракетного топлива (НДМА, НДМГ). Загрязненность почв по сумме веществ 2-го класса опасности (СО, Ni, Си) характеризуется от слабой до умеренной, 1-го класса опасности (ГХЦГ) - до высокой и в основном связана с природными (тип и засоленность почв) и антропогенными факторами - продукты распада ракетного топлива и широкое применение пестицидов и инсектицидов.

Исследован [79] процесс деструкции несимметричного диметилгидразина (1,1-дмг) в системе «почва-1,1 ДМГ» моделированием природных условий: почвенного горизонта, различных уровней техногенной нагрузки 1,1-ДМГ на почву сезонного фактора. Установлено, что процесс деструкции 1,1-ДМГ протекает по закономерности химической реакции первого порядка. В тяжелых суглинистых типах почв данный процесс происходит более интенсивно, чем в среднесуглинистых, глинистых и мелкозернистых рухляковых породах. Растительный покров является индикатором неблагоприятного воздействия ракетно-космической деятельности. Однако до сих пор остаются практически неизученными механизмы токсического действия компонентов ракетного топлива на растительные организмы. Высокая токсичность топлив требует постоянного экологического обследования загрязненных территорий.

Представлены [80] результаты исследования влияния несимметричного диметилгидразина (НДМГ) на прорастание и онтогенез ячменя. Показано, что НДМГ при различной концентрации в почве оказывает неодинаковое воздействие на степень прорастания, рост и развитие растений ячменя. При концентрации 0,68 мг/кг снижается всхожесть семян на 22,5 %, но в то же время отмечен рост подземной массы растения, у которого длина корня достигает 3,51 см.

При добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья наряду с проблемой нефтяного загрязнения острой проблемой является радиоактивное загрязнение, поскольку нефть, природные битумы, газ, газоконденсат, пластовые воды газонефтеносных горизонтов могут содержать

естественные радионуклиды. В Республике Казахстан согласно требованиям Санитарно-эпидемиологического управления [81,82] в нефтяном сырье определяется содержание следующих радиоактивных элементов: торий-232, радий-226, калий-40, цезий-137. Это не дает общей картины радиационного загрязнения территории, поэтому исследования должны проводиться в трех направлениях: физико-химическом, инженерно-технологическом, медико-генетическом. Авторами предложен план физико-химических и инженерно-технологических исследований: разработка универсальных методик определения уровня радиоактивности и идентификации широкого спектра радиоактивных элементов в углеводородном сырье сложного состава; выявление природных и технологических объектов радиационного загрязнения и радионуклидного накопления в нефтяной отрасли промышленности республики; разработка безопасных технологий добычи углеводородного сырья, содержащего радиоактивные примеси; разработка эффективных технологий очистки нефтяного сырья, нефтешламов, нефтяных амбаров, сточных вод от радиоактивных элементов; адаптация эффективных мировых технологий к местным условиям.

В 1993-1996 гг. проведены радиологические исследования, позволившие выявить территории со сверхнормативным загрязнением радионуклидами, тяжелыми металлами и токсичными элементами. На одной трети территории республики выявлено и изъято до тысячи бесконтрольных радиоактивных источников и предметов. Проведен сбор информации [83] о всех радиационных наблюдениях на территории республики за последние 40 лет. Последствия техногенной деятельности атомно-промышленного комплекса и в настоящее время оказывают негативное влияние на окружающую среду. На территориях нефтепромыслов Мангистауской и Атырауской областей выявлены 267 участков радиоактивного загрязнения с мощностью излучения от 100 до 17 000 мкР/ч. Сложилась напряженная обстановка с накоплением отработанных источников ионизирующих излучений, создающих реальную опасность здоровью и жизни людей. Выявлено более 700 природных источников с повышенным содержанием радионуклидов, требующих контроля и ограничения хозяйственного использования.

Радиоэкологические исследования, проведенные в 1990-х гг. в Атырауской области, выявили множество техногенных радиоактивных загрязнений, формирующихся на участках нефтепромысловых работ. На этих участках, наряду с замазучиванием почв нефтяными и газовыми испарениями, выявлены техногенные радиоактивные загрязнения, представляющие дополнительную опасность для здоровья производственного персонала и населения близлежащих поселков. Канцерогенный характер нефтяных испарений с дополнительным радиоактивным облучением может вызвать весьма широкий спектр заболеваний человека. Проведены работы по изучению радиоэкологической обстановки в г. Атырау, включая его селитебные территории и прилегающие промзоны. На территориях по результатам деятельности нефтепромысловых организаций Западного Казахстана зарегистрировано 317 радиоактивных аномалий, 267 из которых классифицированы как участки техногенного загрязнения. Источником радиоактивного загрязнения являются пластовые воды. Установлено, что

радионуклиды поступают из пород в пластовые воды при десорбционном процессе. Разработка способов по безопасной утилизации радиоактивных отходов естественного происхождения - одно из приоритетных направлений. Отмечено [86] что в ИЯФ НЯЦ РК проводятся исследования, посвященные изучению радиационной опасности отходов нефтегазопромыслов, поиску и путям по ее снижению и экологически безопасной утилизации данного вида отходов. Разработан проект методического руководства по экологически безопасному обращению с твердыми радиоактивными отходами нефтегазопромыслов. В настоящее время в Казахстане находится 235 млн. т. радиоактивных отходов. В сообщении [87] об отходах, возникших при проведении ядерных взрывов и эксплуатации реакторов приводятся данные, что на Семипалатинском полигоне объем радиоактивных отходов оценивается в 5 тыс. м<sup>3</sup>. На участке Дегелен в 179 штольнях проведено 214 ядерных взрывов, в результате чего в стенках выработок депонированы радионуклиды активностью около 1,3 млн. Ки. В 10 скважинах на участке Азгир произведено 17 ядерных взрывов, при этом в образовавшихся емкостях были депонированы радионуклиды с активностью 0,2 Ки. В Казахстане имеется 5 ядерных реакторов: г. Актау - 1, Семипалатинский полигон - 3, г. Алматы - 1. При работе реактора в Актау накопилось 10 тыс. м<sup>3</sup> различных отходов, нуждающихся в обработке и захоронении. Система сбора, переработки и транспортировки радиоактивных отходов в Казахстане не введена в действие, стоимость их захоронения высокая, поэтому данная проблема остается открытой.

К экологическим проблемам и утилизации отходов нефтяной промышленности посвящено много исследований и предложены различные варианты утилизаций отходов [88-107]. Указано, [88] что полигоны - это объекты, используемые для устранения твердых отходов в поверхностном слое почв, они экономически выгодны и наиболее приемлемы для охраны окружающей среды. Описаны различные классификации полигонов и способы их захоронения, которые используются в Канаде и Америке. В Казахстане практикуется захоронение отходов бурения, представляющих собой полужидкую массу, и нетекучий осадок непосредственно в шламовых амбарах на территории буровой после предварительного подсыхания их содержимого. Однако такое захоронение не предотвращает загрязнения природной среды, так как содержащиеся в отходах загрязнители вследствие подвижности и высокой проникающей способности мигрируют в почвогрунты, вызывая в них отрицательные процессы. Бурение континентального шельфа Северо-Восточного Каспия производится с помощью буровой баржи «Сункар», построенной специально для уникальных геологических условий региона. Эта установка не имеет аналогов в мире. В настоящее время в Северном Каспии спроектированы полигоны для двух видов буровых шламов - очищенных буровых шламов и очищенных солевых буровых шламов на минеральной основе. Отмечено, что при строительстве полигонов для отходов бурения на нефтегазовых месторождениях Казахстана может быть использован Carbofol, как очень долговечный материал, устойчивый к химикатам и обладающий множеством преимуществ.

Рассмотрены [89] особенности радиационной переработки амбарной нефти (многочисленные озера нефти) и асфальто-смоло-парафинистых отложений (АСПО) на казахстанских месторождениях. Отмечается, что выбор режима радиационно-термической обработки (РТО) отходов для получения товарных нефтепродуктов связан с углеводородным составом такого сырья, большим содержанием воды и механических загрязнений, а также значительной склонностью тяжелого нефтяного сырья к коксованию. Установлено, что основной особенностью радиационно-термического крекинга АСПО является интенсивное протекание конкурирующих процессов полимеризации продуктов деструктивной переработки, ограничивающих максимальный выход светлых фракций, который при относительно высоких дозах облучения не превышает 40 %. Чтобы исключить взаимодействие легких фракций с активным полимеризующимся остатком, необходимо выделять их сразу же после радиационной обработки. Продукты деструкции АСПО в отличие от конечных продуктов переработки амбарной нефти нестабильны и склонны к полимеризации. При условии химической стабилизации остаток радиационной обработки АСПО может представлять ценность в качестве смазочного материала. В обзоре [90] отражены проблемы техногенного воздействия нефтяной отрасли на объекты природной среды - воздух, водный бассейн, почвы, растительные и животные организмы, а также человека. Указаны источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами и методы их определения. Подробно освещены экологическая обстановка вблизи нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, современные технологии утилизации нефтеотходов, а также их применение при производстве товарных продуктов различного назначения. Приводятся способы очистки водной поверхности от нефтяных разливов, технологической очистки сточных вод и почв от нефти и нефтепродуктов.

К проблемам комовой серы Тенгизского газоперерабатывающего завода, посвящено несколько работ [91-93]. В результате очистки нефтегазового сырья от серосодержащих продуктов повышается качество нефти, но скапливается большое количество конечного продукта ее очистки - элементарной серы, которая оказывает техногенное воздействие на объекты окружающей среды. Для решения проблемы ее рационального использования был исследован [91] молекулярный состав органической составляющей продукта сероочистки. Установлено, что в отличие от элементарной серы в составе продукта сероочистки нефти присутствуют примеси органических соединений в виде предельных алифатических и циклических углеводородов, а также смеси карбоновых кислот. С целью выяснения целесообразности использования тенгизской серы для получения полисульфидов, сульфидов и тиосульфатов натрия изучали кинетику ее растворения в щелочах. Скорость ее взаимодействия с раствором гидроксида натрия была в 2-2,3 выше по сравнению со скоростью реакции элементарной серы. Это объясняется тем, что на поверхности продукта сероочистки тенгизской нефти карбоновые кислоты в щелочных растворах образуют поверхностно-активные вещества, которые оказывают интенсифицирующее действие на растворение серы и вымывающее - на гидрофобные органические соединения. Поскольку сера в отходе имеет высокую дисперсность, исключается

необходимость дополнительного ее измельчения, что позволяет упростить и удешевить процесс получения тиосоединений, а это дает значительный экономический и экологический эффект.

Дано общее представление [92] о планируемых и осуществляемых на практике мерах, с помощью которых СП «Тенгизшевройл» обеспечивает защиту населения и охрану окружающей среды при организации хранения комовой серы. Разработанная программа по комованию серы обеспечивает защиту почвы и грунтовых вод от загрязнения. Бетонное основание площадки, куда выливается сера, предотвращает ее контакт с почвой, а это устраняет возможность кислотования почвы и грунтовых вод. Твердое состояние серы сводит к минимуму запыление воздуха. Поверхностные стоки, которые в Тенгизе невелики ввиду незначительного уровня осадков и высоких летних температур, с площадки для хранения удаляют с помощью соответствующим образом спроектированной дренажной системы в определенные районы загрязнения. Сам производственный процесс обеспечивает максимальную защиту людей и окружающей среды. Осуществляется долгосрочная программа мониторинга грунтовых вод, которые находятся непосредственно под районом хранения комовой серы и вблизи него. Тенгизская сера [93] содержит меркаптановые включения, что весьма вредно для здоровья людей и животного мира. Пока никакие мероприятия по очистке серы не проводились. Предлагается производство полимерсерных бетонов в качестве одного из способов утилизации серы. Полимерсерные бетоны представляют собой композиционные материалы, состоящие из связующего (серы с полимерной добавкой) и минеральных заполнителей и наполнителей. Полимерсерные бетоны обладают высокой морозостойкостью, химической стойкостью и многими другими положительными свойствами. Серные бетоны следует рассматривать не как замену традиционных бетонов, а как вид бетона с высокой коррозионной стойкостью и другими специальными свойствами, которые и должны определять рациональные области его применения.

Исследованы возможности [94,95] использования отходов нефтехимической промышленности как добавок к дорожным строительным материалам. В качестве сырьевых веществ использованы портландцемент М-400 Шымкентского цементного завода, грунт Актюбинского месторождения, добавки - нефтяной шлам Жанажольского газоперерабатывающего завода. Шлам содержал, %: кварц - 55-60; гипс - 15-20; кальцит - 10; глину каолиновую - 5; шлам - 10. По традиционной технологии была изготовлена смесь для устройства автомобильных дорог. Полученные смеси формовали и после твердения в течение 3, 7, 14, 28 сут. готовили образцы для испытания физико-механических свойств. Определено, что оптимальное количество нефтяного шлама в цементогрунте составляет 15 %. При таком содержании шлама в образцах 28-суточного возраста предел прочности при сжатии составляет 10,1, на растяжение при изгибе - 6,3 МПа, коэффициент морозостойкости - 0,9, водонасыщение - 3,0 %. Определена математическая зависимость предела прочности при сжатии цементогрунта от содержания нефтяного шлама. Получен патент РК [96] на способ очистки загрязненного грунта от нефтепродуктов и устройство для его осуществления. По способу для очистки загрязненного грунта снимают его

верхний слой с поверхности земли и промывают в специальном устройстве, включающем емкости для загрязненного и очищенного грунта. Первая емкость в виде бункера с мешалкой для перемешивания загрязненного грунта расположена внутри емкости для очищенного грунта. Обе емкости заполнены горячей (70 °С) водой, что повышает эффективность промывки. В боковых стенках бункера по периметру верхней его части имеются сквозные отверстия, через которые нефть поступает в сборный трубопровод. Дно бункера выполнено в виде шибера. Средством загрузки загрязненного грунта в емкость служит транспортер. Транспортер выполнен с цепной передачей и лентой, на которой расположены ковши для захвата грунта.

Изучены [97] состав и свойства отходов добычи и транспортировки нефти - нефтешлама, загрязненного нефтью грунта, амбарной нефти месторождения Озен, предложены способы их утилизации. В качестве перспективных методов утилизации отмечены термическая переработка и окисление шламов с получением из органической части битумов, из твердого остатка – асфальтобетонных смесей. В зависимости от состава и содержания органической и минеральной фаз нефтяные отходы используются для получения коксов и керамзита.

Рассматриваются [98] способы утилизации нефтяных отходов - нефтешлама и грунта, загрязненного нефтью. С этой целью проведено извлечение органической части нефти экстракционным (спирто-бензольной смесью) и термическими методами. Установлено, что свойства углеводородной части зависят от способа извлечения: после термической переработки она характеризуется большей плотностью, коксуемостью, кислотностью, повышенным содержанием асфальтенов и смол по сравнению с экстракционной. Выделенная органическая часть после окисления при 250°С была использована для производства дорожно-строительных материалов с получением вяжущего, отвечающего требованиям ГОСТа на строительный битум. Твердые остатки после извлечения органической части исследованы в качестве компонента холодных асфальтобетонных смесей. На основании полученных результатов сделано заключение о возможности получения битума и асфальтобетона из нефтеотходов. Наиболее перспективным способом [99] очистки почвы от нефтепродуктов является рекультивация земель. В основе ее лежит биоремедиация-стимулирование аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры путем создания оптимальных условий для ее жизнедеятельности. Отмечено, что ускорение процесса биodeградации углеводородов нефти происходит за счет увеличения доступа воздуха и воды, внесения минеральных и органических удобрений, посева специально подобранных смесей злаковых и бобовых культур; в сочетании с необходимыми агротехническими приемами обработки почв. Использование бурого угля и минеральных удобрений, наряду с поливом и рыхлением нефтезагрязненной почвы, уменьшает токсичность почвы, усиливает биodeградацию нефти, увеличивает количество микроорганизмов.

Для ускорения процессов [100,101] очищения и восстановления почвенного покрова разрабатываются перспективные агрохимические, фитомелиоративные методы и микробиологические способы очистки от

нефтяных загрязнений. По доступности и дешевизне наиболее перспективным и эффективным деструктором нефти и нефтепродуктов является рисовая шелуха - возобновляемый многотоннажный отход рисоводства. Опыты по деструкции нефтепродуктов в почве проводили с пробами, отобранными из нефтезагрязненных участков месторождения Кумколь. Рисовая шелуха использовалась в смеси с другими наполнителями (навоз, семена дикорастущих растений и др.). Установлено, что интенсивность деградации нефтепродуктов в почве в основном зависит от количества рисовой шелухи, времени перемешивания, глубины аэрации почвы, температуры среды и т. д. Интенсивность окисления повышается по мере увеличения доли рисовой шелухи в составе почвы за счет увеличения пористости последней, а также от частоты перемешивания почвы, способствующей дополнительной доставке кислорода воздуха в нижние слои пласта. В свою очередь накопление влаги и воздуха в загрязненных почвах способствует восстановлению растительного покрова. Данный метод является наиболее простым и доступным в условиях пустыни. Имеется также другое перспективное направление очистки почвы от нефтепродуктов - разрушение их с помощью микроорганизмов, использующих нефтепродукты в качестве питательной среды и разлагающих углеводородное сырье на углекислый газ и биомассу. Получение биокомпоста на основе рисовой шелухи - сложный и наукоемкий процесс, включающий несколько биохимических и биотехнологических стадий. Предложены [102] два способа утилизации углеродсодержащих нефтешламов, первый из которых заключается в их использовании в качестве агломерационного топлива и связующих добавок в производстве фосфоритовых агломератов. Реализация разработанной технологии предусмотрена в Жамбылском филиале ТОО «Казфосфат». При этом ожидаемый экономический эффект составит 1211573,8 тенге/г, а себестоимость агломерата уменьшится на 18,54 %. По второму направлению предполагается применение нефтешламов в качестве органо-минеральной добавки и топливного компонента при производстве керамзита. Согласно технико-экономическим расчетам себестоимость 1м<sup>3</sup> керамзита уменьшится на 23,8 %, что значительно улучшит экологическую обстановку вокруг НПЗ. Ряд исследований [103-107] посвящен к изучению способности адаптированных культур микроорганизмов к деструкции нефти и нефтепродуктов. Культуры микроорганизмов выделены [103] из почвы Прорвинского и Макатского месторождений. Выращивание проводили на твердых и жидких средах Ворошиловой-Диановой с использованием источников углерода (дизельное топливо, бензин, керосин) в количестве 1-2%. Их потребление определяли методом гравиметрии. Идентификацию активных культур и последующий анализ проводили в соответствии с существующими методиками. Исследовано 50 нефтеокисляющих штаммов бактериальных культур, выделенных ранее. Из них отобраны 5 наиболее активных, которые на 7-е сутки давали наибольший прирост биомассы: для культуры 65 ТН в 32,8 раза, 62 ТН - в 28,5, для 41, 34, 37 АР - в 20-25 раз. Уже на 3-й сутки наблюдалось значительное увеличение потребления дизельного топлива (у штаммов 62 ТН, 65 ТН и 34 АР более 70%). Однако прирост биомассы для всех был незначительным, происходила адаптация культуры к высокому содержанию

субстрата и его накоплению для дальнейшей жизнедеятельности. 4 штамма идентифицированы как: 62 TH - *Rhodococcus rubropertinctus*, 65 TH - *R. maris*, 34 и 37 AP - *R. Navrcs*. Установлено, что отобранные штаммы способны: использовать дизельное топливо до 84, керосин - до 92, бензин - до 98%; утилизировать сырую нефть и соляровое масло. Показана возможность использования исследуемых микроорганизмов для создания препарата широкого спектра действия (очистка почвы и воды от углеводородных соединений).

Принцип компостирования [104] основан на разложении углеводов микроорганизмами, которые в результате своей жизнедеятельности вырабатывают ферменты, окисляющие один или несколько видов углеводов. Конечными продуктами метаболизма являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , тепло и большое количество биомассы. Использовалось соотношение 2-х частей загрязненного грунта к 2-м частям рыхлящего материала, в качестве которого испытывались картон, навоз и корм верблюда; источником водоснабжения был Волговский водовод. Установлено, что компостирование нефтеотходов возможно. Конечный продукт - компост можно использовать при строительстве дорог как почвоулучшатель и в качестве покрывающего материала при рекультивации земель.

Препарат «Мунайбек» предназначен [105] для очистки поверхности морских и пресных водоемов и почв от сырой нефти и нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива). Рекомендуются для очистки в местах локальных загрязнений (нефтебазы, бензоколонки, автодромы, аэродромы), а также для ликвидации последствий аварий нефтепроводов, танкеров. Состоит из комплекса нефтеокисляющих микроорганизмов, способных превращать нефтяные углеводороды в соединения, нетоксичные для флоры и фауны. Преимуществом нового препарата является широкий спектр окислительной активности: он перерабатывает более 20 компонентов сырой нефти, снижает содержание канцерогенных веществ в остаточных продуктах распада, безвреден, не требует использования специального оборудования. Обработку загрязненных открытых участков осуществляют в летний период, т.к. при низких температурах активность препарата снижается: его вносят одновременно с фосфорными и азотными удобрениями, количество зависит от глубины проникновения нефтяных загрязнений, типа нефти или нефтепродуктов. Объектом исследования [106] служили 12 штаммов дрожжей, выделенных из почв, сильно загрязненных нефтью Тенгизского месторождения о степени деструктурированной активности дрожжевых культур судили визуально по способности к росту в присутствии высоких концентраций нефти и нефтепродуктов и определению количества жизнеспособных клеток, изменению pH и определению эмульгирующей активности культуральной жидкости. Результаты показали, что исследуемые культуры хорошо растут в присутствии больших концентраций нефти и дизельного топлива, слабее - средних, содержащих нигрол, моторное масло. Штаммы характеризуются относительно высокой жизнестойкостью, обладают высокой эмульгирующей активностью, способной в значительной степени биodeградировать нефть и нефтепродукты. Изучен [107] рост дрожжевых штаммов, обладающих повышенной деструктивной активностью по отношению к

тенгизской и кумкольской нефтям, на способность утилизировать такие нефтепродукты, как дизельное топливо, бензин и моторное масло. Представлены данные роста нефтеокисляющих дрожжей на нефтепродуктах. Среди изученных дрожжей отобрано 5 активных штаммов В1, В2, Ч20СО2 и 32 Ч, которые в большей степени потребляли, %: бензин от  $40,5 \pm 2,98$  до  $48,73 \pm 1,95$ , дизельное топливо  $45,7 \pm 2,3$ , моторное масло от  $25,8 \pm 1,97$  до  $30,23 \pm 1,6$ .

#### **1.4 Загрязнения нефтепродуктами и химическими элементами Северного Каспия и бассейна реки Урал**

На Северный Каспий (СВК) приходится 13,24 % площади и только 0,23 % объема вод всего моря. Более 3/4 объема вод СВК занимают зоны с глубинами до 5 м. Перемешивание вод этой акватории ограничено, что резко уменьшает экологическую емкость и снижает возможность мощного разбавления и уноса загрязнений при локализованных сбросах. По ориентировочным подсчетам [108] для того, чтобы поразить все живое в Каспийском бессточном море-озере, достаточно поступления за короткое время 160 тыс.т. нефти. Если такое загрязнение распределится в слое воды от 1 до 5 м (более глубокие слои обычно намного меньше перемешиваются с поверхностными слоями), то концентрация нефтепродуктов в нем будет порядка 0,07-0,16 мг/л, что в 1,4-3,2 раза превышает ПДК. Подсчитано, что для СВ Каспия хватит всего 350-370 т нефти. Результаты экспедиционных исследований 1992 г. показали, что на мелководьях СВК в непосредственной близости к месторождениям Тенгиза, Терень-Узьяка, Прорвы концентрация нефтепродуктов в поверхностном слое морской воды составляла 2-2,4 ПДК. Разведка и освоение на этой акватории месторождений нефти и газа должны соответствовать высочайшему уровню экологической безопасности. В противном случае это грозит катастрофическими последствиями для рыбного хозяйства Казахстана. Проблемы [109] Каспийского моря, связанные с интенсивным повышением его уровня, создали сложнейшую экологическую и социально-экономическую ситуацию в самом море и его значительной прибрежной зоне. После 1977 г, уровень Каспия стал повышаться со среднегодовой интенсивностью 14 см. К началу 1995 г. он поднялся на 2,4 см, достигнув отметки 26,7 м. За этот период оказались затопленными более 40 тыс. км<sup>2</sup> площади ранее осушенного морского дна, особенно в наиболее низменной территории Атырауской и Мангистауской областей Казахстана, а также приморской полосе России, Азербайджана, Туркмении и Ирана. Критическая ситуация осложняется еще нагонными явлениями, которые в последние годы стали отмечаться все чаще. Крупные нагоны в Северном Каспии достигли высоты 2,0-2,3 м и в условиях крайне малых уклонов прилегающей к морю суши привели к проникновению морской воды вглубь побережья прямо пропорционально повышению его фонового уровня, заливая все новые площади.

Отмечено [110], что подъем уровня и процессы сгонно-нагонных затоплений и подтоплений вызвали сильное загрязнение морской воды, особенно наиболее продуктивного и мелководного Северного Каспия. Происходит излив нефти из скважин, оставшихся под водой, ввиду их плохой консервации. Учас-

тились случаи массовых заболеваний и гибели рыб, водоплавающих птиц и млекопитающих, возникли другие негативные явления. В результате анализа имеющихся материалов установлены основные причины современного повышения уровня моря - превышение приходной части водного баланса над расходной, а также сокращение испарения с поверхности вследствие образования на значительной части акватории нефтяной пленки. Повышение [111] уровня моря, происходящее в основном за счет значительного увеличения осадков и поверхностного стока в его бассейне, снижение величины испарения, вызванного региональными изменениями климата, а также загрязнением поверхности моря, создает значительные социально-экономические проблемы для пяти прикаспийских стран, в том числе и Казахстана. Протяженность береговой линии казахстанского побережья при современной его отметке составляет 1600 км. При подъеме моря до отметки 25,0 м длина берега может увеличиться до 2400-2700 км. Полоса затопления займет от 1-3 км по Мангышлакскому побережью до 25-30 км на северо-восточном берегу. В зону затопления попадут крупные промышленно-территориальные комплексы: Атырауский, Тенгизский, Бузачинский, Актауский. Требуется экстренные меры по защите прибрежных территорий, улучшению экологической ситуации, организации системы мониторинга основных элементов окружающей среды. Обеспечение экологической безопасности при выборе и разработке эффективной технологии освоения морских нефтегазовых месторождений шельфа Каспийского моря является одной из актуальных задач нефтегазовой отрасли республики. Для решения этой проблемы необходим экологический мониторинг, т. е. непрерывное наблюдение и отслеживание локальных и крупномасштабных изменений концентрации загрязняющих веществ в атмосфере, почве и воде для построения кратковременных и долгосрочных прогнозов влияния технологических выбросов на устойчивость экосистемы, а также для разработки природоохранных мероприятий. Гидрохимические исследования показали [112], что главную опасность для северной части Каспийского моря представляют фенолы (до 18 ПДК), уровень нефтяных загрязнений в Мангистауской области составляет 10-13 ПДК, высок уровень загрязнения ртутью. Загрязняющие вещества представляют серьезную опасность для рыб и других морских организмов, поскольку изменяется состав микробных популяций. Проблема нефтяных загрязнений возросла в связи с интенсивным подъемом уровня моря и предстоящим промышленным освоением морских нефтегазовых месторождений. Но, учитывая мировой опыт, при условии освоения и постоянного совершенствования технологии производства возможно соблюдение надежной защиты окружающей среды и здоровья населения. В книге [113] освещены гидрометеорологические условия, динамика уровня, водный баланс и экологическое состояние Каспийского моря. В числе основных и опасных загрязнителей воды названы нефть, нефтепродукты, фенолы, а в Северном Каспии еще и ДДТ. Дана количественная оценка (концентрация в мг/л., величина ПДК) основных ингредиентов загрязнения вод Северного и Среднего Каспия за 1989-1991 г.г. и загрязнения морской воды (по величине ПДК) в северной и восточной частях Северного Каспия в первом полугодии 1993 г. Основными компонентами загрязнения

почв прибрежной зоны также названы нефтепродукты, содержание которых отмечается повсеместно и составляет в среднем от 1 до 5 г/кг. Отмечено значительное загрязнение вредными компонентами атмосферы, особенно в индустриальном центре Северного Прикаспия г. Атырау. Средняя концентрация основных загрязнителей за 1988-1992 гг. (в мг/м<sup>3</sup>) составила: пыль - 0,2-0,3; SO<sub>2</sub> - 0,15-0,25; CO - 2-3 и NO<sub>2</sub> - 0,02-0,03. Загрязнение воздуха двуокисью серы превышает ПДК в 3-5 раз. Территория Северного Каспия с 1974 г. объявлена заповедной зоной из-за уникальности воспроизводства и сохранения его биологического разнообразия [114]. Опасными загрязнителями вод Каспийского моря прежде всего являются нефть, нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы и другие. Источники загрязнения вод восточной части Северного Каспия - подтопленные законсервированные скважины нефтяных месторождений, речные стоки и отходы нефтегазовой промышленности.

Показано [115], что нефтепродукты обладают ярко выраженным наркотическим и нервно-паралитическим действием на водные организмы. Они вызывают значительные изменения в углеводородном обмене гидробионтов. При отравлении нефтепродуктами у рыб угнетается гликогенообразовательная функция печени, снижается содержание глюкозы, повышается количество молочной кислоты, изменяются морфологические и биохимические параметры крови. На наиболее чувствительные организмы нефть оказывает влияние уже при концентрации в воде выше 0,05 мг/л. (ПДК). При концентрации нефти 0,1 мг/л в течение 36 дней погибают 40 % нериса, 25 % синдесмии и кардиума, 17 % митилястера. Как показали расчеты, аварийный сброс в Северо-Восточный Каспий 500 т. нефти может привести к потере его рыбохозяйственного значения на несколько лет.

В статье [116] рассматривается один из перспективных районов добычи нефти в XXI в. - Каспийский нефтегазоносный регион. Основными проблемами разрабатываемых месторождений во всех зонах акватории Каспия являются экологические и экономические. Акватория моря характеризуется высоким содержанием парафинов, асфальтенов, меркаптанов, высокой вязкостью пластовой нефти, пластовым давлением и температурой. Отмечено, что каждая буровая установка при нормальной безаварийной работе с применением передовых технологий сбрасывает в море 30-120 т нефти, 150-400 т бурового шлама, 200-1000 т буровых выработок. Летальной концентрацией бурового шлама для морских организмов является 1,5-2,9 г/л., а безвредной - 0,3-0,4 г/л. Ухудшение экологической обстановки в регионе также связано с подъемом уровня Каспийского моря на 2,4 м. В связи с чем необходимо повышение ответственности инженерно-экологических решений и роли нормативно-технической унификации ресурсосберегающих и природоохранных мероприятий на всех этапах геологоразведки, добычи, транспорта, хранения и потребления нефти.

Рассматриваются [117] процессы загрязнения окружающей среды Прикаспийского региона в районах разработки углеводородного сырья. Отмечено, что разработка нефтегазовых месторождений усугубляет проблемы заболеваемости населения, что требует более детального анализа гидрологических и экологических проблем, связанных с нефтедобычей. Изучено влияние стонно-

нагонных явлений на изменение экологической обстановки в регионе. Так, влияние небольшого нагона в 1991 г. вызвало повышение концентрации нефтепродуктов в районе Тенгиза до 4,2 ПДК, которая на третьи сутки снизилась до фоновой (1,8 ПДК). В Атырауской области в шельфовой зоне Каспия более 30 лет эксплуатируются надсолевые месторождения Гран, Мартыши, Жанаталап. Бузучи, в Мангистауской - Каражанбас, Каламкас, с 1993 г. - подсолевое нефтегазовое месторождение Тенгиз. В состав выбросов ТШО входят углеводороды, сероводород, окислы серы, азота, углерода. Эти вещества попадают в атмосферу, адсорбируются подстилающей поверхностью, т. е. изменяются природные условия существования биоты. Динамика изменения Атырауской области оценивается по материалам ежегодного комплексного мониторинга природной среды. Максимальный уровень загрязнения атмосферы сероводородом приходится на 1999 г., а окислами серы и азота - на 2000 г. Анализ состояния поверхностных вод Каспийского моря вдоль Тенгизского побережья показывает, что в воде идет накопление СПАВ, фенолов, нефтепродуктов и тяжелых металлов. Отмечается закисление воды, особенно в июне-июле 2001 г. Сделан вывод, что экологическое состояние Атырауской области тесно связано с промышленным освоением шельфовой зоны Каспия [118].

При разработке подсолевых нефтей в атмосферный бассейн выбрасывается [119] огромное количество главных химических компонентов, кислотных дождей. Так, в 1990-2003 гг., в атмосферу Атырауской обл. было выброшено тыс. т:  $SO_2$  - 305,0,  $NO$  - 145,0,  $CO$  - 485,0, что, по расчетным показателям, составило 467 тыс. т. серной и 227 тыс. т. азотной кислот. Авторами предпринята попытка оценить предстоящие выбросы в атмосферный воздух при добыче 474 млн. т. нефти (2005-2015 гг.), 4 млрд. т. (утвержденных извлекаемых) и 7 млрд. т. (суммарных фактических и прогнозных извлекаемых) по различным вариантам. Отмечено, что подъемы подсолевой нефти из недр шельфа казахстанского сектора Каспийского моря можно увеличить при полном исключении факельного хозяйства и полной закачке всех объемов попутных газов в подземные горизонты.

С помощью гидрометеорологических данных исследовано [120] экологическое состояние дна и прибрежной зоны Северного Каспия. В воде контролировалось содержание углеводородов, а в воздухе - сероводорода, так как предполагается, что углеводородное сырье с шельфа Каспия по составу аналогично Тенгизскому, в попутном газе которого содержание сероводорода достигает 30 % объема. Использовались ГОСТированные методы и приборы. Установлено, что в прибрежной зоне накапливается донный сероводород и дно водоема является вторичным источником загрязнения нефтяными углеводородами поверхностных вод.

Отмечается [121], что природно-климатические условия Прикаспийского региона, особенно прибрежной части, где сосредоточен ряд крупных нефтегазовых комплексов и будут задействованы аналогичные комплексы в акватории Каспийского моря, не благоприятствуют формированию подземных вод хорошего качества. Среди наземных источников загрязнения окружающей природной среды первое место занимают объекты нефтегазового производства и

его инфраструктуры. В последние десятилетия положение усугубляется интенсивным подъемом уровня моря. В работе освещены вопросы загрязнения компонентов морской среды и природно-климатические условия региона, особенно прибрежной зоны, и экологическое состояние Каспийского моря под воздействием антропогенных факторов. Влияние нефтепромыслов на зообентос прибрежной зоны Северного Каспия в условиях подъема уровня моря проводились [122] на станциях, расположенных непосредственно напротив нефтепромысла Мартыши и на расстоянии 13-18 км. в различных направлениях. Было установлено, что действие нефтяного загрязнения на бентофауну северного побережья выражается в сокращении разнообразия донных беспозвоночных и уменьшении их количественных характеристик. Начиная с 1989 г., когда стали подтапливаться нефтепромыслы, биомасса бентоса вблизи Мартышей начала снижаться, выявив четкую отрицательную корреляцию с уровнем моря ( $r=0,9$ ), что можно объяснить загрязнением акватории и грунтов нефтепродуктами. Весной биомасса бентоса значительно уменьшается с приближением к берегу у северного и восточного побережий. Летом и осенью она распределяется равномерно. Разнообразие донных организмов примерно одинаково как у берега, так и в отдалении от него, что возможно связано с влиянием гидрологических условий. Вынос нефтяных загрязнений с территорий нефтепромыслов при сгоне сказывается на бентосе только в долговременном плане.

К оценке экологического состояния бассейна р. Урал посвящены специальные работы [123-127]. Дана экологическая оценка состояния бассейна р. Урал и роль реки в загрязнении тяжелыми металлами северной части Каспия проведено [123] методом атомной абсорбции, исследовано также содержание тяжелых металлов в воде и донных отложениях нижнего течения р. Урал. Анализ показал, что концентрация свинца и кадмия соответствует принятым гигиеническим нормативам в воде для рыбохозяйственных водоемов, что составляет 100 и 5 мкг/л соответственно. Количество цинка превышает ПДК в 2-3 раза. Несмотря на регулярное поступление в реку сточных вод промышленных предприятий, увеличение концентрации тяжелых металлов в целом в бассейне реки пока не происходит. Это объясняется гидрологическим режимом самой реки, рядом физико-химических и биологических факторов, обуславливающих ее способность к самоочищению. Высокая минерализация, мутность и слабая щелочная реакция способствуют осаждению тяжелых металлов в донных отложениях, где их высокие концентрации представляют опасность для бентосных животных и промысловых видов рыб. Исследованы [124] поверхностные воды и донные отложения р. Урал и взморья на общее содержание нефтяных углеводородов во время половодья. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эти компоненты в период отбора проб присутствовали в воде в незначительных концентрациях. Они зарегистрированы в воде только на 3-х станциях из десяти, на 2-х в пределах ПДК, а на станции 6-21 ПДК. В остальных случаях отсутствовали. При исследовании в 2002 г. нефтепродукты отмечены в пределах 0,03 мг/дм<sup>3</sup>. В 1999-2001 гг. содержание нефтепродуктов в створе р. Урал выше г. Атырау не превышало 5,2 мг/кг. В р. Урал ниже г. Атырау и до моря концентрация нефтепродуктов в воде составляла 10-20 мг/кг, что обусловлено на-

коплением их в донных осадках в результате поступления в реку хозяйственно-бытовых, производственных и ливневых стоков с территории города и других населенных пунктов. Проведена [125] оценка качества воды методом биологической индикации на основе расчета индекса сапробности по системам Пантле-Букка в модификации Сладечка и биотическому индексу Вудивисса. Проведенные исследования показали, что степень органического загрязнения р.Урал, оцениваемая по индексаторным организмам фитопланктона, зоопланктона, зообентоса и перифитона, соответствует  $\beta$ -мезосапробной зоне. Показано, что в условиях коммунально-бытового загрязнения проявляются тенденции к заметному эвтрофированию всей системы и ухудшению качества вод, особенно в период низких температур. Отмечаются изменения структуры планктонных сообществ, редукция диотомово-хризофитного комплекса и угнетение рачков-фильтратов. Для данных сообществ выявлена тенденция выпадения чувствительных форм - веснянок, поденок, ручейников, снижения общей численности и биомассы. Гидробиологический контроль за качеством воды при антропогенном воздействии позволяет предсказать дальнейшее изменение в экосистемах и выработать мероприятия по охране вод.

При токсикологическом исследовании дельты р.Урал в период половодья, проанализированы [126] суммарные и растворенные формы металлов. Суммарная концентрация элементов отличается достаточно высокими значениями. Относительное содержание растворенных форм от суммарной неравнозначно для отдельных металлов от 17 (Сг) до 74% (Сd). Содержание растворенных форм всех металлов, за исключением кадмия и свинца, превышает нормативный уровень от 1,6 для кобальта до 76 раз для меди. Установлено, что при распределении металлов в воде их содержание на взморье значительно ниже, чем в реке. Отмечено, что напряженная эколого-токсикологическая ситуация в Северном Каспии требует расширения исследований по оценке влияния антропогенных воздействий на состояние водной среды и гидробионтов. Исследовано содержание [127] свинца, кадмия и цинка в различных органах и тканях промысловых рыб р. Урал. Самая высокая концентрация свинца обнаружена в жабрах рыб 3,6-11,06, печени - 2,1-3,8, кишечнике - 2,12-4,1 и гонадах 2,2-4,0 мг/кг. Содержание кадмия в 2-3 раза выше допустимых гигиенических нормативов. Концентрация кадмия составляет в жабрах 0,37-1,26, печени 0,41 -0,99, кишечнике 0,22-0,89, половых органах 0,29-0,94 мг/кг. В мышцах исследуемых видов рыб содержание цинка ниже ПДК и составляет 24,0-34,7 мг/кг., а в печени, жабрах, половых органах и кишечнике отмечено относительно высокое содержание цинка от 61,4 до 143,0 мг/кг. На основании полученных данных сделан вывод, что содержание тяжелых металлов в промысловых рыбах р. Урал превышает ПДК в 2-10 раз. Эти закономерности свидетельствуют о том, что рыбы как основное звено в пищевой цепи экосистемы представляют угрозу экологической безопасности в целом, также здоровью населения, проживающего в данном регионе. В работах [128,129] изучено варианты очистки сточных вод от нефтепродуктов. При исследовании [128] возможности применения природных адсорбентов на основе бентонитовых глин и оценка их эффективности для очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов. Установлена высокая эффективность работы адсорбентов на

основе бентонита в процессе очистки высококонцентрированных эмульсий. Степень очистки воды достигала 75 %. Для разбавленных эмульсий она была выше и составляла 88 %. Отмечается, что фильтрующие материалы на основе бентонита являются высокоемкими и эффективными адсорбентами для очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов. Большие запасы и низкая себестоимость открывают перспективы для использования их в процессе очистки сточных вод от нефтепродуктов. Исследован [129] электрокоагуляционно-флотационный метод очистки сточных вод от нефтепродуктов. Сущность метода заключается в том, что нефтепродукты адсорбируются электрогенерированными гидроксидами железа, которые впоследствии отделяются от дисперсной среды электрофлотацией. Изучено влияние плотности тока на электродах элекнтрокоагулятора-флотатора, начальной концентрации нефтепродуктов на степень очистки воды от нефтепродуктов.

### **1.5 Загрязнение воздушного бассейна выбросными отходами производств и состояние здоровья населения региона**

Указанная проблема была предметом специального изучения по итогам была написана специальная статья. В ней [130] проанализированы данные экспедиционных наблюдений 1989-1991 гг., организованных Республиканским центром "Казэкология", о состоянии воздушного бассейна Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (КНГКМ). Общая площадь размещения - свыше 200 км. В связи с интенсивным увеличением мощности ежегодной добычи только газа (до 20 млрд.м<sup>3</sup>), запланировано строительство свыше 50 промышленных объектов, в т.ч. химического завода по переработке нефтепродуктов. Показано, что санитарно-защитная зона (СЗЗ) вокруг КНГКМ имеет ширину 2 км. При аварийных выбросах газа концентрации H<sub>2</sub>S, превышающие ПДК, могут наблюдаться и на расстоянии 21 км. Специфика нефтегазодобычи состоит в том, что производство не обеспечивает экологическую чистоту объектов, поэтому загрязнение воздуха вокруг КНГКМ характеризуется крайней нестабильностью. Отмечено, что до 1990 г. уровни H<sub>2</sub>S почти не выходили за рамки ПДК. Значительные превышения по всем населенным пунктам отмечены в августе 1990 г. В результате изучения динамики распространения компонентов-загрязнителей от наземного факела установлены максимальные концентрации CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на расстоянии 1,8 км от факела. Далее содержание CO<sub>2</sub> падает очень медленно, а CH<sub>4</sub> снижается резко и на остальном протяжении остается неизменным. Анализ результатов исследований подтвердил выводы: концентрации в приземно-пограничном слое при инверсионных условиях могут превышать ПДК в десятки и сотни раз.

Показано [131], что по разведанным запасам газа (1,8 трлн м<sup>3</sup>) Казахстан занимает 15-е место среди всех стран мира и 4-е среди стран СНГ. Свыше 95% балансовых запасов природного газа сосредоточены в 142 месторождениях, расположенных в Атырауской, Актюбинской, Западно-Казахстанской и Мангистауской областях. В 2000 г. из 12,2 млрд м<sup>3</sup> добытого газа на факелах сожжено порядка 3,4 млрд м<sup>3</sup>. Сложившаяся ситуация со сжиганием попутных

нефтяных газов на факелах недопустима с точки зрения экологии и экономии энергоресурсов. При сжигании образуются высокотоксичные соединения - сажа, оксиды углерода, оксиды азота, оксиды серы, сероводород и др. Наибольшую опасность представляют ежегодные выбросы углекислого газа, вызывающие «парниковый эффект».

Рассматривается [132] проблема загрязнения атмосферного воздуха некачественными нефтепродуктами, поставляющимися в настоящее время на рынок Казахстана. В их числе некачественный бензин, в который вводят различного рода вредные для здоровья людей и не разрешенные к использованию присадки, повышающие октановое число. Отмечено, что на заправках отсутствуют система контроля ГСМ и нормативная документация. На резервуарах для хранения ГСМ нет калибровочных таблиц. В цистернах обнаруживается смесь различных сортов бензина, имеющих разные октановые числа. В связи с чем наблюдается превышение свинца от 2 до 14 ПДК в результате продуктов сгорания, отравляющих атмосферу.

На состояние воздушного бассейна посвящено работы [133,134]. Проведены [133] регулярные наблюдения за состоянием атмосферного воздуха города. Установлено, что ежегодно в атмосферу выбрасывается более 26 тыс.т вредных веществ следующими промышленными предприятиями: АНПЗ, АХЗ, ЗИП, завод металлоизделий, механический завод, ТЭЦ и автотранспорт. Проведен анализ наблюдений за последние 2 года. Анализ показал, что среднегодовая концентрация пыли составляет 1.3 ПДК, окиси углерода - 1.2 ПДК, диоксида азота - 0.5 ПДК. Наблюдается присутствие меркаптана, бен-з(а)пирена, диоксида серы, сероводорода. Маршрутные наблюдения показали, что в микрорайонах Привокзальный и Авангард экологическая обстановка тоже неблагоприятная, наблюдались превышения ПДК по двуокиси серы, азота, зарегистрировано присутствие в пределах ПДК и других ингредиентов.

В сообщении Диарова М.Д. [134] указано, что в последнее время экологическая ситуация в г. Атырау резко обострилась, что связано с загрязнением воздушного бассейна города парами меркаптанов, представляющих серьезную угрозу здоровью людей. Меркаптаны представляют собой высокотоксичное химическое вещество, относящееся ко второму классу опасности, ПДК их составляет 0,000009 мг/л. Другим загрязнителем города является автотранспорт. Общее загрязнение от передвижных источников составляет 85-100 тыс. т. в год. Проведенные исследования показали, что степень заболевания жителей зависит от близости расположения домов у постоянных источников выброса. Для снижения негативного воздействия автотранспортных средств на окружающую среду предложен ряд мероприятий: оснащение городских транспортных средств, работающих на дизельном топливе, нейтрализаторами выхлопных газов; использование в качестве топлива неэтилированных бензинов; увеличение количества пунктов определения токсичности выхлопных газов и оснащение их соответствующими приборами и др.

На площадке компрессорной станции Макат [135] источники выбросов загрязняют атмосферный воздух вредными веществами 16 наименований.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются выхлопные трубы ГПА, которые выбрасывают оксиды азота и углерода. Выбросы метана через свечи являются кратковременными и отнесены к залповым выбросам. Приведен перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу, в процессе работы компрессорной станции в 2002-2004 гг.

Дана [136] санитарно-гигиеническая оценка Жылойского района Атырауской области. Экологическая обстановка в этом районе определяется выбросами предприятий нефтегазодобывающей и перерабатывающей отрасли промышленности. Основными загрязнителями атмосферы являются сероводород, диоксиды серы и азота. С ростом нефтедобычи наблюдается тенденция увеличения выбросов загрязняющих веществ в воздушный бассейн. Отмечено, что доля вклада стационарных источников в этом районе в валовые выбросы области ежегодно составляют более 30 %. При этом минимальное превышение содержания сероводорода в атмосфере района в 5,4 раза превышает санитарно-гигиенические нормы.

Для выяснения отрицательного влияния Тенгизского нефтегазового месторождения на окружающую среду определялось [137] содержание сероводорода, сернистого ангидрида и двуокиси азота в пос. Тенгиз, Сарыкамыс и Кульсары. Концентрация загрязняющих веществ в поселках Сарыкамыс и Кульсары выше, чем в Тенгизе. Это связано с тем, что Сарыкамыс со всех сторон окружен нефтяными промыслами, попутный газ на них сжигается на факеле, что является источником накопления сернистого ангидрида и двуокиси азота. Кроме того, в результате нагона и сгона морской воды из находящегося недалеко Каспийского моря и разложения микроорганизмов происходит накопление биогенного сероводорода в этом регионе. Кульсары загрязняется сернистым ангидридом и двуокисью азота в основном за счет выбросов автомобильного транспорта и битумного завода, а сероводород поступает вследствие разложения микроорганизмов.

В работах Кенжигалиева А.К. и др. [138,139] изучено состояние воздушного бассейна Курмангазинского района Атырауской области, который непосредственно подвергается воздействию источников геохимического загрязнения Аксарайского газоконденсатного комплекса (АГК). Функционирование АГК на базе крупнейшего в мире газоконденсатного месторождения с высоким содержанием сероводорода (до 25 %) сопровождается поступлением в окружающую среду загрязняющих веществ. Отмечено, что среднегодовые выбросы из года в год увеличиваются. Наивысшая загрязненность сероводородом пос. Жыланды (центральная усадьба совхоза им. Курмангазы) наблюдается при северо-западном направлении ветра и достигает концентрации 0,004-0,006 мг/м<sup>3</sup>.

Изучено [140] воздействие сейсморазведочных работ на окружающую природную среду территории междуречья Урал - Волга. Объекты исследования - атмосфера и гидросфера территории, расположенной на крайнем юго-западе Республики Казахстан. Источниками загрязнения атмосферы являются буровзрывные работы, дизельная электростанция, сварочный агрегат и автомобильный транспорт. В процессе проведения работ в атмосферу выделяются пыль, оксиды углерода и азота, углеводороды.

Атмосфера [141] в районах добычи и переработки нефти и газа Прикаспийского региона загрязняется сернистыми соединениями в результате сжигания топлива в различных установках и на факелах. Количество вредных выбросов в районах добычи и переработки углеводородного сырья можно снизить, совершенствуя технологические процессы и широко внедряя различные методы утилизации и очистки газа. В работе представлена технологическая схема, обеспечивающая надежную охрану морской среды от возможных загрязнений. Рассмотрена проблема, возникающая при сооружении и эксплуатации морских магистральных трубопроводов и мероприятий по защите морских акваторий и береговых зон от возможных загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

Неблагоприятная экологическая обстановка в Атырауской области усугубилась с ростом нефтедобычи на Тенгизском месторождении [142], что привело к резкому увеличению выбросов в атмосферу вредных веществ. Значительное загрязнение воздуха происходит и в связи с возросшим количеством транспорта, техническое состояние которого не отвечает требованиям экологической безопасности, так как используемое горючее не соответствует экологическим стандартам. Отмечена тенденция к росту различными заболеваниями, связанными с резким нарушением экологического баланса природы в регионе. За последние годы состояние здоровья населения и демографическая ситуация ухудшились, возросли показатели преждевременной смерти. Особенно тревожит рост числа заболеваний органов дыхания и онкологических. Основными причинами наблюдаемых тенденций является наличие в атмосфере значительного количества твердых и газообразных токсичных веществ. Отмечена необходимость комплексной оценки состояния воздуха, включающей определение ущерба для здоровья населения, количества и состава вредных веществ, выбрасываемых конкретными источниками загрязнения. Проведен мониторинг [143] воздушного бассейна в районе Тенгизского нефтегазового комплекса - как в населенных пунктах, так и в промышленной зоне в виде подфакельных наблюдений с 1989 года. В основном загрязнения представлены двуокисями серы и азота и сероводородом. При градации загрязнителей в селитебной зоне по направлению ветра не заметно каких-либо отличий в распределении  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $NO_2$ . Все они присутствуют в атмосфере населенных пунктов в практически одинаковых (ниже максимальных разовых ПДК) концентрациях. Анализ результатов подфакельных наблюдений также показывает, что концентрация загрязнителей находится ниже уровня ПДК. Причем содержание примесей с удалением от источника загрязнений разнится незначительно, с едва заметной тенденцией к росту от 1 до 8 км. Сделано предположение, что на распределение загрязнителей влияет существование инверсионного слоя в воздушном пространстве региона. По-видимому, выбросы производятся над этим инверсионным слоем и переходят в класс трансграничного переноса за пределы наблюдаемого региона.

В сообщении [144] по проблеме загрязнения окружающей среды и обеспечения охраны здоровья населения Казахстана указана целесообразность выделения условных зон преимущественного влияния тех или иных факторов, приводящих к экологическим дисбалансам: 1) Южно-

Казахстанский регион (Южно-Казахстанская, Жамбылская обл.). Загрязнение соединениями фосфора, фтора, свинца и продуктами нефтепереработки. Чаще других на инвалидность выходят работники АО "Фосфор", АО "Свинец", АО "Ачполиметалл"; 2) Южно-Казахстанский регион (Алматинская и Талдыкорганская обл.). Загрязнение почв и воды пестицидами и минеральными удобрениями; 3) регион Приаралья (зоны экокатастрофы, экокрисиса и предкризиса, определенные правительством). Вредные факторы, связанные с аридизацией и засолением солями высыхающего Аральского моря; 4) Семипалатинский регион (Семипалатинская обл. и некоторые районы Центрального и Восточного Казахстана). Загрязнение преимущественно последствиями ядерного испытания в полигоне. Заболеваемость гемобластозами возросла по сравнению с 1990 г. в 2,3 раза за счет вновь заболевших; 5) Восточно-Казахстанский регион. Загрязнение последствиями деятельности горнодобывающей промышленности (свинец, цинк, магний, титан и др.); 6) регион Центрального Казахстана (Карагандинская, Павлодарская обл.). Загрязнение продуктами угольной промышленности; 7) Западно-Казахстанский регион (Атырауская, Мангистауская, Актюбинская и Западно-Казахстанская обл.). Загрязнение продуктами нефти и газоконденсатов; 8) зоны комбинированного, смешанного, преимущественно атмосферного загрязнения (крупные города). Загрязнение продуктами неполного сгорания жидкого и твердого топлива в промышленных и коммунальных объектах, автотранспорте, выбросами промышленных предприятий.

Проанализирована [145] распространенность заболеваний среди детей и подростков Атырауской и Мангистауской областей. Показана зависимость структуры заболеваемости от экологической ситуации в различных зонах данного региона. Сделаны выводы: 1) в целом заболеваемость детей по обращаемости относительно выше в г.Атырау, чем в г.Актау. 2) в патологии детей до 14 лет как в г.Атырау, так и в г. Актау ведущими являются болезни органов дыхания, паразитарные, болезни кожи и подкожной клетчатки, нервной системы и органов чувств, пищеварения, травмы и отравления. Дети до 14 лет более подвержены заболеваемости, чем юноши старше этого возраста; 3) отмечена более высокая заболеваемость в 1994 г., по сравнению с 1993 г. 4) в Кзылкогинском, Курмангазинском, Жылойском районах Атырауской области, Ералиевском, Жана-Узеньском районах Мангистауской области отмечается повышенная заболеваемость, связанная с экологически неблагоприятной ситуацией.

Экологическая ситуация и состояние здоровья населения Западно региона Казахстана в основном связана с влиянием испытательного ракетно-ядерного полигона, нефтегазодобывающей и нефтехимической промышленности. К особенностям факторов влияющих на здоровье населения, проживающих в регионе испытательного ракетно-ядерного полигона посвящено много работ [146-159].

Проведенными Тезекбаевой Ж.Г. [146-148] углубленными комплексными медицинскими осмотрами выявлено, что общая заболеваемость детей,

проживающих в регионе испытательного ракетно-ядерного полигона Капустин Яр, очень высокая и составила 4812,6 случая на 1 тыс. детского населения, что превышает таковую сельских районов региона Семипалатинского полигона в 1,7 раза. Разработка многофакторных моделей зависимости заболеваемости детей от экологических, биологических и социальных факторов выявила, что наибольшее влияние на уровень заболеваемости оказывают экологические факторы: место проживания, расстояние от полигона, время проживания в данном регионе; социальные факторы: образ жизни, уровень дохода на одного члена семьи [146].

Радиационное загрязнение [147] окружающей среды привело к резкому увеличению реальной химической нагрузки на отдельные объекты окружающей среды, что отрицательно сказывается на состоянии здоровья человека и приводит к повышению уровня заболеваемости населения данного региона. Дана медико-социальная оценка здоровья детей сельских районов Западно-Казахстанской области (Жаныбекский, Жангалинский, Казталовский, Урдинский), прилегающих к полигону Капустин Яр. Основными причинами обращений детей за медицинской помощью являются болезни органов дыхания, пищеварения, кожи, нервной системы и органов чувств. Отмечается необходимость проведения углубленных медицинских осмотров населения с участием иммунологов, генетиков, гематологов и гигиенических исследований по определению качества окружающей среды.

Состояние здоровья населения, особенно детского, является наиболее информативным критерием неблагоприятного воздействия загрязнения на окружающую среду. Изучена зависимость отдельных показателей здоровья населения Урдинского района Западно-Казахстанской области, прилегающего к полигону Капустин Яр, от загрязнения объектов окружающей среды продуктами распада ракетного топлива-гептила. Основным из них является нитрозодиметиламин (НДМА) - вещество первого класса опасности и более устойчивое в окружающей среде. Высокие уровни корреляционной взаимосвязи между различными параметрами загрязнения среды обитания свидетельствуют о едином источнике поступления поллютантов. Выявлены [148] наиболее тесные корреляционные связи между накоплением гептила и продуктов его распада в растениях и заболеваемостью у детей нервной и эндокринной систем, между болезнями костно-мышечной системы и накоплением сульфатов и нитратов в воде, гептила и бензапирена – в почве.

Сельские районы Атырауской области региона ядерного полигона Азгир относятся к аридной зоне с низкой плотностью населения и недостаточным развитием инфраструктуры. При исследовании [149] демографических показателей здоровья населения, проживающего в регионе ядерного полигона Азгир, установлено, что за последние годы (1990-2000) имеет место их резкое снижение. Так, рождаемость в сельских округах Балкудыкский и Суйындыкский снизилась до 1,83 раза, а в населенных пунктах эпицентра полигона более 2,0 раза. За этот период смертность возросла в 1,5 раза, естественный прирост населения снизился в отдельных населенных пунктах до 6,3 раза, а в эпицентре полигона прослеживается естественная убыль населения.

Исследовано [150] физическое развитие детей обоего пола в возрасте 6-14 лет в регионе Азгирского ядерного полигона и показаны особенности их физического развития по сравнению с физическим развитием контрольного населенного пункта. Выявленные особенности физического развития детей интерпретируются воздействием тяжелых металлов и долго живущими продуктами ядерного взрыва (стронций, свинец), транслоцированными из объектов окружающей среды, в кровь населения.

Рассмотрено [151] влияние на окружающую среду (воду, почву, растительность) серии атомных взрывов на полигоне Азгир и ракетных испытаний на полигоне Тайсойган. Дана характеристика степени накопления радионуклидов и тяжелых металлов в почве, воде, растительности региона и остатков ракетного топлива и продуктов его распада в почвах региона Тайсойган. Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения в регионе углубленных гигиено-экологических и медико-социальных исследований в целях организации целенаправленных реабилитационных мероприятий.

Сообщено [152], что граничащих с испытательным полигоном Российской Федерации Капустин Яр, резко ухудшилась демографическая ситуация. Рождаемость снизилась в Жангалинском районе на 29,5%, Жаныбекском – на 27,0, Казталовском – до 50, Урдинском – на 37,1 %. Самый высокий темп снижения рождаемости имеет место в Казталовском районе – почти в 2 раза. Снижение рождаемости и рост смертности населения данных районов привели к резкому сокращению естественного прироста населения.

В Урдинском районе Западно-Казахстанской области, расположенном вблизи полигона Капустин Яр, за последние 10-20 лет резко ухудшилось здоровье [153] населения: рождаемость сократилась в 2 раза, смертность возросла в 1,82 раза, что привело к сокращению естественного прироста. Установлено, что основными причинами смертности населения являются сердечно-сосудистые и онкологические заболевания, врожденные аномалии и туберкулез. В районе резко возросла заболеваемость населения болезнями кожи в 60,7, почек - в 60,6, хроническим отитом - в 34,5, врожденными аномалиями - в 30,7, сахарным диабетом - в 11,8, бронхиальной астмой - в 14,7, желчнокаменной болезнью - в 11,2 раза, туберкулезом и психическими заболеваниями (умственная отсталость, шизофрения, эпилепсия, неврастения).

В работе дана [154] комплексная эколого-гигиеническая характеристика сельских районов Западно-Казахстанской области, находящихся в сфере влияния испытательного ракетно-ядерного полигона Капустин Яр. Оценена эпидемиологическая ситуация по туберкулезу в регионе с учетом влияния социальных факторов на тяжесть проявления и развитие специфического процесса. По сравнению со среднеобластными и контрольными данными установлено значительное превышение основных показателей по туберкулезу - заболеваемости в 2,0-6,0, болезненности в 1,5-4,5, смертности в 1,1-2,1 раза. Выявлен высокий уровень загрязнения различных объектов среды тяжелыми металлами, компонентами ракетного топлива, нитратами, а также обнаружено присутствие техногенных радионуклидов. Установлена тесная корреляционная связь между отдельными параметрами распространения туберкулеза и

загрязнением объектов окружающей среды тяжелыми металлами, компонентами ракетного топлива и некоторыми радионуклидами. Выявлена обратная корреляция между уровнями эпидемиологических показателей по туберкулезу и расстоянием от полигона. Заболеваемость по обращаемости в медицинские учреждения населения южных районов Западно-Казахстанской области (Жаныбекский, Жагалинский, Казталовский, Урдинский) составила 1645,5 случая на 1000 человек, что несколько выше таковой в сельских районах Семипалатинской области. Ведущими причинами обращений взрослого населения являются болезни органов пищеварения (гастриты, дуодениты, холециститы). Второе место занимают болезни органов кровообращения (гипертоническая болезнь, ишемическая болезнь сердца). Третье место - болезни нервной системы и органов чувств (эпилепсия, миопия, невриты, отиты). Очень высок уровень заболеваемости болезнями почек (нефриты, пиелонефриты, мочекаменная болезнь) и болезнями кожи. Основными причинами обращения детей за медицинской помощью являются болезни органов дыхания (бронхиты, пневмония, риниты) затем органов пищеварения (гастриты, гепатиты кожи и подкожной клетчатки (инфекции кожи дерматиты), болезни нервной системы и органов чувств (отиты, миопия, невриты).

К вопросу влияния техногенных факторов на состояние здоровья населения Атырауской области посвящено работы Сахипова Н.Г. и др. [155-157]. При анализе [155] распространенности гастроэнтерологических поражений среди нефтяников Атырауской области показано, что заболеваемость органов пищеварения выявлена у 33,4 % обследованных. Наблюдаются преимущественно хронические гастриты (61,4 %), в т.ч. в сочетании с хроническим эзофагитом (24,7 %), реже с хроническим колитом (12,7 %), с хроническим холециститом, дискинезией желчных путей, панкреатитами (4,3 %) и язвенной болезнью (4,1 %). Хронический гепатит диагностирован у 3,4 % обследованных. Более чем у половины обследованных установлено сочетание патологии гастродуоденальной и билиарной системы, у 86,2 % - дисфункция органов пищеварения. В зоне освоения месторождений Прикаспийского нефтегазового комплекса основными источниками загрязнения природной среды являются: аварийное фонтанирование нефтяных и газовых скважин; аварии транспортных средств и систем хранения; нарушение герметичности нефте-, газо- и продуктопроводов, недостаточно очищенные выбросы в воздух и сбросы сточных вод. Эти загрязнения приводят к снижению общей резистентности организма и ослаблению местных защитных факторов.

Анализ [156] фактической заболеваемости гастроэнтерологическими патологиями по обращаемости в МСЧ ПО "Тенгизнефтегаз" показал, что данные виды патологии выявляются у 39 % "практически здоровых" вахтовиков, 92 % из них составили мужчины, что определяется спецификой труда. Отмечалась высокая заболеваемость желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) среди инженерно-технического персонала. В общей структуре заболеваемости гастроэнтерологическая патология занимала 3-4-е место, при ведущей роли гастритов и эзофагитов, поверхностных и катаральных. Одна треть

вышеуказанной патологии приходится на язвенную болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки. Патология пищевода составляет более 80 %.

Выбросы [157] нефтегазодобывающих и нефтехимических предприятий являются источниками загрязнения атмосферы, воды и почвы, а также причиной многих заболеваний. Проанализирована распространенность гастроэнтерологической патологии среди рабочих данных производств, изучены причины хронизации процесса, определены возможности выявления лиц с предпатологическими состояниями. Заболеваемость органов пищеварения выявлена у 33,4 % общего числа обследованных. Наряду с острыми поверхностными поражениями (38,6%) в указанной структуре преобладали хронические формы: гастрит (61,4 %), эзофагит (24,7), колит (12,7), холецистит, дискинезия желчных путей, панкреатит (4,3), язвенная болезнь (4,1), гепатит в сочетании с гастритом (7,0 %). Установлена сочетанная патология гастроуденальной и билиарной систем у более 50 % обследованных, дисфункция органов пищеварения - у 86,2 %. Выявлено нарастание указанных патологий с увеличением стажа работы на нефтегазодобывающих и нефтехимических предприятиях.

Здоровье нефтяников и населения региона Тенгизского нефтегазового комплекса рассмотрено в работах [158-160]. По данным [158] обращаемости и комплексных медосмотров, уровень заболеваемости населения, проживающего в зоне влияния нефтегазового комплекса, составляет 1482,3 случая на 1000 населения против 1300,2 в контроле. В структуре истинной или "исчерпанной" заболеваемости ведущие места занимают болезни органов пищеварения, органов дыхания, системы кровообращения. Установлена корреляционная зависимость состояния здоровья от содержания в атмосферном воздухе, воде и почве токсичных компонентов (сероводород, сернистый ангидрид, меркаптаны и др.). Обнаружена корреляционная связь между уровнем болезней крови и кроветворных органов и концентрацией в атмосферном воздухе сероводорода (0.97), сернистого ангидрида (0.92).

Проведено [159] электрокардиографическое обследование рабочих нефтегазодобывающего управления (НГДУ) и газоперерабатывающего завода (ГПЗ). Количество лиц, имеющих отклонения со стороны сердечно-сосудистой системы, составило 39,2 и 43,7 % соответственно. У лиц, не имеющих связи с вышеперечисленными производствами, те или иные изменения электрокардиографических данных зарегистрированы в 31,3 % случаев. Показано, что на электрокардиограмме у рабочих основных профессий ГПЗ нарушения были выявлены: у 57,1 % операторов, у 29,4 % слесарей и у 25 % машинистов. У рабочих основных профессий НГДУ число лиц, имеющих нарушения, составляло 44,7, 50 и 50 % соответственно. Отмечено, что на ГПЗ число лиц, имеющих изменения на ЭКГ, с возрастом увеличивается и составляет: 33,3 % - до 30 лет и 36,8 % - в 30-40 лет; 47,9 % - в 40-50; старше 50 лет - 71,8 %. Увеличение с возрастом нарушений на ЭКГ обусловлено в основном изменениями в миокарде и гипертрофией.

Предварительные результаты [160] двухлетних исследований в районе нефтегазового комплекса Тенгиз показывают, что в рабочей зоне и радиусе от 20

до 50 км от источников вследствие организованных и неорганизованных выбросов и выделений, концентрации сероводорода составляют  $-0,012-0,013$  мг/м<sup>3</sup> и превышают ПДК в 1,5 раза, особенно в ночной период работы. Концентрация сернистого ангидрида в окружающей среде на тех же расстояниях по горизонтали с учетом розы ветров колеблется от 0,08 до 1,89 мг/м<sup>3</sup> (превышая ПДК от 1,6 до 37 раз). Заболеваемость с временной утратой трудоспособности (ВУТ) нефтяников Прикаспийского нефтедобывающего комплекса - от 52,7 до 96,6 случаев и от 1162,3 до 1255,6 дня на 100 работающих. По нефтегазодобывающему управлению "Тенгизнефть" заболеваемость с ВУТ составляет от 166,6 до 377,4 случаев и от 1327,1 до 3722,5 дня на 100 круглогодичных работающих. На Тенгизском газоперерабатывающем заводе по нозологии преобладают болезни верхних дыхательных путей, хронические болезни органов дыхания, далее - заболевания костномышечной системы, подкожной и соединительной ткани. На других нефтегазовых предприятиях в комплексе факторов, воздействующих на нефтяников, выявляются производственный шум и вибрация, которые неблагоприятно влияют на организм буровиков и вышкомонтажников (превышение допустимых уровней - 10 - 15 АБ, дБА). В целом состояние производственной среды на предприятиях нефтегазодобывающей отрасли оценивается по специфике как неблагоприятное.

Проведена [161] комплексная оценка состояния здоровья населения пос.Жанажол в связи с вредным влиянием газоперерабатывающего завода (ГПЗ). Установлено, что за последние 3 года уровень заболеваемости был выше, чем в предыдущие годы. Наибольший удельный вес занимают болезни органов дыхания, кожи и подкожной клетчатки, нервной системы. Значительный удельный вес имеют сердечно-сосудистые заболевания (16%), болезни мочеполовой системы (10%), нервной системы (14%), органов пищеварения (16%). Выявленные отклонения в состоянии здоровья населения обусловлены сочетанием воздействием комплекса экологических, производственных, санитарно-гигиенических и социально-бытовых факторов.

С целью изучения адаптационных возможностей у рабочих нефтегазодобывающей отрасли региона Жанажол - Кенкияк с 1994 по 1998 г. Проводились [162] медицинские исследования с помощью автоматизированных программ. Полученные данные обрабатывались пакетом программ, позволяющим оценить уровень функционального резерва сердечно-сосудистой системы, определить степень адаптации организма к производственным условиям и выявить среди обследованных группу риска. Выделены четыре класса адаптационной реакции организма рабочих: удовлетворительная адаптация (I класс), состояние напряжения адаптационных механизмов (II), неудовлетворительная адаптация (III) и срыв адаптации (IV). Установлено нарастание энергозатрат организма с напряжением адаптационных реакций в условиях производственной деятельности в среднем на 150-200 ккал. Изучение морфофункциональных показателей выявило прямую корреляционную зависимость между возрастом и массой тела и степенью адаптационных реакций организма. С увеличением возраста рабочих адаптационные возможности их организма снижаются. Выявлены лица из группы риска, нуждающиеся в углубленном профильном клиническом обследовании.

Медико-социальные аспекты охраны здоровья населения и работающих в регионе Карачаганакского месторождения описаны в работах [163-165]. Проведен анализ состояния здоровья [163] рабочих нефтегазодобывающих и перерабатывающих производств. Установлены функциональные расстройства центральной нервной и сердечно-сосудистой систем. На ЭКГ выявлены существенные изменения: нарушение ритма, проводимости, изменение миокарда желудочков, нарушение кровообращений в сердечной мышце у 50 % обследованных. Показано, что рабочие с малым стажем работы на газовом месторождении более подвержены вегетососудистым дистониям, находясь в стрессовом состоянии, связанном с опасными условиями труда. При стаже от 5-8 до 10 лет развивается состояние тренировки и адаптации организма, свыше 8-10 лет - наблюдаются срывы гомеостаза организма, способствующие росту профессиональных заболеваний, из-за влияния вредных факторов - нефтяных газов, сероводорода. При этом развивается коронарная недостаточность в раннем возрасте.

Изучено [164] состояние здоровья 649 детей из промышленного и контрольного районов региона Карачаганакского газоконденсатного месторождения. Установлено, что больные кариесом зубов являются группой повышенного риска формирования вторичной иммунологической недостаточности в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды. Результаты изучения уровня общей заболеваемости детей, больных кариесом зубов, оказались достоверно выше ( $P < 0,0001$ ), чем у детей, не имеющих кариозных зубов (35,6% против 19,0%).

Системный анализ состояния медико-санитарного обслуживания населения в регионе Карачаганакского месторождения выявил недостатки в организации здравоохранения. Предварительный анализ [165] результатов изучения гигиено-клинических условий производственной среды и состояния здоровья работающих показал, что здесь образовался специфический комплекс профессиональных факторов. Комбинированное действие сложной смеси газов при неоптимальной влажности и скорости движения воздуха, пылевом загрязнении, наличии повышенного уровня шума и вибрации ведет к росту ЛОР заболеваний (41,4% общего числа осмотренных), особенно аллергических ринитов, экзем, крапивниц, дерматитов. Наблюдается рост числа лиц с выпадением волос на газодобывающих объектах. Среди выявленных заболеваний желудочно-кишечного тракта преобладают хронические гастриты, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки. Отмечается рост вегето-сосудистой дистонии, чаще по гипертоническому типу, что объясняется воздействием на организм токсических веществ и пр.

Как показывают проведенный литературный обзор, из-за неудовлетворительного решения вопросов экологической безопасности при разработке месторождений нефти и газа в районах прилегающих к Каспийскому морю, длительности негативной деятельности на территории Атырауской области военных полигонов и опасных военно технических объектов, нерационального использования земельного фонда, недостаточной его охраны от ветровой и водной эрозии, водных объектов: рек, других

водоемов, акватории Каспия, их биологических ресурсов регион оказался существенно трансформированным и в настоящее время не обеспечивает нормального функционирования экологических систем.

Проблема утилизации нефтяных отходов нефтешлама и грунта загрязненного нефтью очень важна, описаны и предложены различные варианты утилизации отходов [88-107], тем не менее в зависимости от состава и содержания органической и минеральной фаз в отходах от типа нефти месторождений, эти предложенные методы утилизации все еще недостаточны для решения этой проблемы. Мало данных о способах утилизации отходов химической промышленности, такие как отход Циглере-Нагтовского катализатора образующаяся при производстве полиолефинов (полиэтилен, полипропилен)-очень опасный самовозгорающаяся в воздухе – диэтилалюминий хлориде; о неконденсионных полимерах – атактические олигомеры полиэтилена и полипропилена (воск, атактика), низкомолекулярных олигомеров полипропилена образующихся при очистке (переосаждений) полимеров, а также об альдегидсодержащих отходах производства 2-этилгексанола, которые до сегодняшнего дня не нашли ни способа применения, ни способа утилизации их. Кроме того не изучены и не решены ряд важных проблем региона: До сих пор не определены зональность нарушений почвенного покрова и факторы риска по Атырауской области. Несмотря на солидное количество опубликованных работ о загрязнении воздушного бассейна региона [108-142] мало исследованы динамика роста и виды заболеваний населения от степени и количество нагрузки загрязнений, от длительности времени воздействия и роста объема нефтегазодобычи.

Таким образом рекуперация отходов нефтегазового и нефтехимического производства с получением кондиционных продуктов и изучение экологического состояния растительно-почвенного покрова, воздушного бассейна Атырауской области в настоящее время является весьма актуальным.

## **Раздел 2 Утилизация отходов нефтегазодобычи и транспортировки нефти**

Наиболее распространенным в мире загрязняющим веществом считаются нефтепродукты, что связано с широким использованием их в качестве энергоносителей и в качестве универсального химического сырья.

Республика Казахстан является нефтедобывающей страной с объемом добычи около 63 млн. тонн нефти и газового конденсата в год. На эксплуатируемых нефтепромыслах пробурено более 100 000 разведочных и эксплуатационных скважин, каждая из которых в той или иной степени является источником загрязнения окружающей среды.

Важной особенностью нефтепродуктов является их жидкое фазовое состояние, способствующее быстрому распределению загрязняющих веществ в окружающей среде в результате активной геохимической миграции в воде и литосфере, т.е. в почвах, зоне аэрации и грунтовых водах. При этом загрязненная литосфера становится источником возможного вторичного загрязнения

поверхностных вод в результате миграции нефтепродуктов с поверхностным и подземным стоком.

Нефтепродукты высокотоксичны для живых организмов и по существующей классификации относятся к 1-му классу опасности. Загрязнение почв и атмосферного воздуха углеводородами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезни органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли [166].

Только в Атырауской и Мангистауской областях площадь нефтезагрязненных земель, по данным [40,43] составляет более 194-200 га.

Широкомасштабное нефтезагрязнение окружающей среды, а также всё возрастающий объем добычи нефти в республике выдвигают на первый план проблему локализации, устранения загрязнений и разработку способа утилизации замазученных грунтов, отходов производства нефтедобычи. Основные результаты исследований по данному разделу изложены в работах [167-172].

## **2.1 Нефтехимическое загрязнение почв Прикаспия**

В Прикаспийском регионе ежегодно добывается свыше 30 млн. тонн нефти. Нефтехимическое загрязнение почв отмечается и площади всех действующих нефтегазовых месторождений и связано с нерациональным их освоением. Нефтяные залежи приурочены к осадочным стратиграфическим горизонтам от четвертичных до девонских отложений на глубинах 1500-3000 м, но особенно богаты углеводородным сырьем пермо-триасовые, юрские и меловые отложения, вскрытые на глубинах 3000-4000. Наиболее крупные промышленные запасы нефти открыты и интенсивно разрабатываются с 1930 г. на Эмбинском (Доссоре с 1911г., с 1965 г. Мангышлаке, Узень. Жетыбай, Каламкас, Каражанбас). На АО "Эмбаунайгаз" действуют 1688 эксплуатационных и 355 нагнетательных скважин. Запасы нефти Мангышлака оцениваются в 2,5 млрд. т. [173,174].

Разрабатываемая нефть Тенгизского месторождения отличается аномально высоким пластовым давлением (850-900 атм.), высокой концентрацией токсичного сероводорода (7,6%) и наличием в пластовых флюидах агрессивных углекислоты, меркаптанов и др. В 1985г. в результате аварии на скважине № 37 здесь в течение 400 суток в открытом фонтане было сожжено 6 млн. т нефти, 3,3 млрд. м<sup>3</sup> газа и 600 млн. м<sup>3</sup> сероводорода, обезжизнены большие площади почвенного покрова [175].

Нефтегазовые месторождения Мангышлака отличаются многопластовостью продуктивных горизонтов, площадной их неоднородностью, образованием сероводорода при закачивании в пласт морской воды для поддержания давления. Нефти Мангышлака малосернистые (0,06-0,15%) метанового типа, содержат большое количество высокомолекулярного парафина (22-27%) и асфальтосмолистых веществ (смола 10-20, асфальтенов 2-4%), застывают при температуре +36- +37°C, вызывая большие трудности при транспортировке. Парафин не токсичен для растений, но при низких температурах кристаллизуется в прочную массу, адсорбирует смолистые вещества и асфальтены, создает в профиле почвы битумные коры, пропитанные мазутом и химреагентами

мощностью 10-50 см и более. Битумные коры слабо окисляются на воздухе, мало доступны микроорганизмам, поэтому медленно разлагаются в профиле отличаются высокой плотностью сложения, не проницаемы для воздуха, воды и корней растений [174].

По химическому составу нефти северного и северо-восточного побережья Каспийского моря относятся в основном к типу нафтенопарафиновых с повышенным содержанием смол, асфальтеновых веществ и сероводорода, характеризуются невысокой вязкостью. Количество серы достигает 2%, смоло-асфальтеновых веществ - 6,8, силикагелевых - 48 и др. Высокое содержание смол характерно для нефтей месторождения Каратон, Косчагыл, Терень-Узьяк и др., расположенных на луговых приморских почвах. Нефти полуострова Бузачи отличаются высоким содержанием асфальтено-смолистых веществ.

В перспективе намечается освоение нефти шельфовой зоны Каспийского моря, которая как и Тенгизское месторождение, отличается большим содержанием сероводорода и смоло-асфальтеновых веществ. Необходимо однако учесть, что при любой технологической чистоте добычи нефти невозможно сохранить экологическое благополучие, т.к. на каждой стадии работ (добыча, транспортировка) происходит утечка нефти и загрязнение окружающей среды. Нефть состоит из большого количества углеводородов и высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ. Ее главными составными частями являются углерод (83-87%), водород (12-14%), кислород (1-2%), а также азот, сера, различные микроэлементы [175].

Загрязняющими токсичными веществами нефти являются оксид углерода, диоксид серы, сероводород, оксиды азота и углерода, фенол, аммиак и различные минеральные соли. Они оказывают ингибирующее влияние на рост и развитие растений как путем прямого воздействия нафтеновых кислот, так и других углеводородов и минеральных солей. Кроме того, в сырой нефти присутствуют канцерогенные полициклические углеводороды (нафталаны, ацинафтенны, флюорены, фенантрены, пирены, хризены и бензапирен), вызывающие в живом организме злокачественные опухоли [166]. В процессе миграции в цепи почва - растение - животные ароматические углеводороды вызывают глубокие изменения в клетках мозга. Высокое содержание в почвах и воздухе нефтепромыслов бензола, ксилола, толуола вызывает вегетативные нарушения, отравляет живой организм, вызывая изменения состава крови и кровеносных органов.

Исследования [176] показывают, что плотность живого населения на территории нефтепромыслов и вдоль трассы нефте-газопроводов на умеренно загрязненных почвах в 2 раза ниже, чем на незагрязненных и в 10-12 и более раз на сильно- и очень сильно загрязненных. Наблюдения показывают, что нефтезагрязненные почвы значительно больше прогреваются, температура их на 1-8 градус выше, чем на незагрязненных почвах и достигает летом 55-59,5. Промышленная зона всех действующих нефтепромыслов загрязнена сероводородом, меркаптанами, углеводородом, аммиаком, сернистым ангидридом и др.

Кроме того, при разработке нефтяных месторождений [174] для поддержания пластового давления используются каспийская, альбсеноманская, термальная воды и их смеси, закачиваемые в пласт с помощью нагнетательных скважин. На полуострове Мангышлак, например, ежегодно закачивается в пласт свыше 100 млн. м<sup>3</sup> воды. Смешение минерализованной морской (1,3 г/л) и пластовой воды способствует развитию в нефтяных пластах сульфат-восстанавливающих бактерий, что ведет к интенсивной коррозии технологического оборудования и созданию аварийных ситуаций. Скорость коррозии оборудования при температуре воды 50-60°C достигает 0,6 мм в год. Технология добычи нефти в регионе сопряжена с очень сложными условиями парафинизации подземного и надземного оборудования, солеотложения в призабойной зоне и коммуникациях, обводнением скважин и коррозией оборудования. Все это ведет к частому порыву труб, сбросу сырой нефти и минерализованных сточных вод на поверхность почвы и загрязнению окружающей среды. В среднем за год только на предприятиях объединения «Кульсарынефть» происходит 150-170 аварий на нефтепроводах и 20-30 на водоводах. При этом на каждые 10 км протяженности нефтепровода приходится 0,5-0,8 га. разливов нефти. С этим связана высокая степень загрязнения и сероводорода.

Высокая степень загрязнения атмосферного воздуха и почвы токсичными химическими веществами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезней органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли. Загрязнение промышленными газами нарушает процессы фотосинтеза растений, ведет к деструкции хлоропласта и распаду пигментов, уменьшению общей массы зеленых растений [177].

Аварийный сброс нефти производится в "амбары", представляющие обвалованные земляные котловины, площадью 600-2500 м. и более. Толщина нефтяного слоя в "амбарах" достигает 60-90 см., количество нефти 500-1000 т. и более. Они служат своеобразной ловушкой и местом гибели десятков тысяч перелетных птиц [167], а также сброс нефти в результате прорыва труб происходит не только на промыслах, но и на всей трассе магистрального нефтепровода. При этом загрязнение почвенного покрова нефтью, обогащенной смолами и парафином, ведет к гудронизации почв с образованием в профиле битумных коры.

### **2.1.1 Характеристика загрязнения некоторых промысловых зон производственного филиала разведки и добычи АО «Казмунайгаз» ОАО «Эмбаунайгаз»**

Группа промыслов Искине, Байчунас находится в зоне загрязнения нефтепродуктами. Почвы солончаковые. На этих зонах выполняются комплексы мер по дамбообразованию, дренажу, организации защиты поверхностного стока. Эти нефтепромыслы находятся в зоне затопления при нагонных явлениях при отметке уровня моря — 25,4 м. В этой же зоне находятся месторождения Тентяксор и Матин, однако на этих территориях никаких мер не осуществляется.

Все промыслы находятся в зоне нефтедобычи и интенсивного освоения нефтяных месторождений, развития добычи. Экологическая оценка зоны неблагоприятная. Самоочищающая способность природных комплексов низкая. Репродуктивная способность природного ландшафта низкая. Происходит аккумуляция загрязняющих веществ. Естественный ландшафт значительно преобразован. Зона относится ко второму типу мелиоративных работ, т.е. дренаж с противоовражной мелиорацией. На всех месторождениях проводится комплекс мер по охране поверхностных и подземных вод от загрязнений. В аналогичной обстановке находятся месторождения Сагиз, Кошкар, Бекбике, Комсомольское, Крыкмылтык, а также Масабай, Караган, Кумыкуль, Бисбулюк. У последних не проводятся защитные меры по защите подземных и поверхностных вод. Почвы солончаковые. Кроме того, месторождения Матин, Сагиз, Кошкар, Комсомольское, Атыкуль, Бекбике относятся к четвертому классу мелиоративных работ и противодефляционных мероприятий, а Кумыкуль, Караган, Масабай - к третьему типу — дренажные работы.

Следующая группа месторождений: Ботакан, Корсак, Айранкуль, Мунайлы, Тюлюс Ю., Акингень. Почвы солончаковые. Месторождения находятся в зоне затопления территории при нагонных явлениях на отметке уровня моря — 26,0-м. А месторождение Корсак на отметке — 24,6 м., с наращиванием существующих дамб и подъемом промыслового хозяйства на эстакады. На месторождении Ботакан проводятся работы по дамбообразованию, дренажу и организации поверхностного стока. Оба эти месторождения имеют большие зоны загрязнения, более чем в 2 раза превышающие площадь разработки месторождения. Месторождения Ботакан и Корсак расположены в зоне интенсивного промыслового освоения территории. Экологическая оценка территории неблагоприятная. Низкая самоочищающая способность природных комплексов. Низкая репродуктивная активность ландшафта. Загрязняющие вещества аккумулируются. Эта зона относится к категории зон со значительным преобразованием естественного природного ландшафта. Зона относится ко второму типу — дренаж с противоовражной мелиорацией. Аналогичные экологические условия на Айранкуль и Мунайлы. Что же касается Тюлюс Южный и Акингень, то они относятся к четвертому типу противодефляционных мероприятий и дренажа.

Месторождения Терень-Узюк Зап., Тажигали Вост., Пустынное, Прибрежное, Кокарна Вост., Морское, Прорва Зап., Центр, и Вост., Актюбе, Королевское, Кара-Арна, Тенгизское находятся в зоне затопления территории при нагонных явлениях при отметке уровня моря — 25,4 м, а также при уровне моря — 26 м. Все месторождения имеют большие зоны загрязнения.

Месторождение Искине и другие располагаются на солончаковых почвах. Месторождения Аккудук, Кисимбай, Королевское, Кара-Арна, Досмухамбетовское, Тенгизское находятся в зоне дефляции почв. Месторождения Комсомольское, Алтыкуль, Камыкуль, Караган, Мунайлы, Акингень расположены на почвах с засолением грунтов. Месторождения Молдабек Вост., Котырмас, Жиланкаба, Жубантам, Крыкмылтык, Масабай расположены в районе

образования оврагов и денудации уступов. В районе Айранкуль в радиусе 9 км идут процессы локальной просадки.

Почвы территории Атырауской области в различной степени загрязнены. Во многих случаях загрязнение почвы связано с деятельностью нефтеразведочных, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих организаций. Основными источниками загрязнения являются нефтяной и газовый шлам, сточные и попутные воды, углеводороды, оксиды серы, азота, сероводород, газовый конденсат и др. Основными причинами загрязнения являются аварийное фонтанирование разведочных скважин, аварии транспортных средств, разрывы нефте-, газо-, продуктопроводов, нарушение герметичности оборудования и хранения нефти и газа. Часть территории промыслов замазучена: замазученность на промыслах Доссор достигает 9 м в глубину. Разрушено более 500 тыс. га почвенно-растительного слоя в целом по области. Ежегодно рекультивируется в Атырауской области свыше 1000 га земли.

## **2.2 Разработка способов утилизаций замазученных отходов нефтедобычи**

Широкомасштабное нефтезагрязнение окружающей среды, а также возрастающий объем добычи нефти в республике вызывает на первый план проблему устранения и утилизаций некоторых полезных нефтезагрязненных почв. Как указано в разделах 1.2 и 2.1 особенно остро стоит проблема утилизации загрязненных почв в Атырауской и Мангистауской областях, что объясняется рядом причин:

- большими площадями нефтезагрязненных земель в районах разведки и добычи углеводородного сырья и выходом их из сельскохозяйственного оборота, что недопустимо с позиций рационального природопользования;
- опасной близостью районов нефтяной деятельности к уникальному биоразнообразию и высокопродуктивному водоему - Каспийскому морю;
- переполнением шламонакопителей замазученными грунтами из-за не возможности быстрой замены металлических нефтепроводов на более устойчивые к коррозии полимерные трубы на старых нефтепромыслах.

В настоящее время в каждом НГДУ (Прорванефть, Кульсарынефть, Доссорнефть, Жайыкнефть и т.д.) имеются шламонакопители емкостью до 5 тыс. тонн. Сейчас часть этих шламонакопителей заполняется, требуется строительство новых шламонакопителей. Известно также, что каждое нефтедобывающее предприятие платит за хранение «замазученных грунтов» в качестве отхода в шламонакопителе в размере 4797 тенге за тонну, что является дополнительным расходом для предприятий в несколько миллионов тенге.

Поэтому в последние годы начали проводиться работы по ликвидации нефтяных загрязнений. Описаны различные классификации полигонов и способы захоронения отходов нефтегазодобычи, которые используются в Канаде и Америке. Отмечено [88], что при строительстве полигонов (шламонакопителей) отходов нефтедобычи, на нефтегазовых месторождениях может быть использован Carbofol, как очень долговечный материал, устойчивым к химикатам и обладающий множеством преимуществ.

Предложено [94,95] использование нефтяного шлама Жанажольского газоперерабатывающего завода в качестве дорожно-строительного материала из довольно сложного состава, который содержит, %: кварц – 55, гипс 15-20, кальцит – 10, глину каолинитовую – 5, шлам – 10 т цемент Шымкентского завода М – 400.

Получен патент [96] на устройство по очистке нефтезагрязненного грунта, путем промывки горячей водой при 70<sup>0</sup>С и на разделение нефти и грунта, в качестве перспективных методов утилизации отходов добычи и транспортировки нефти – нефтешлама, загрязненного нефтью грунта.

В качестве перспективных методов утилизации отходов добычи и транспортировки нефти – нефтешлама, загрязненного нефтью грунта, амбарной нефти в работах Мансурова З.А., Онгарбаева Е.К., Тулеутаева Б.К. [97,98, 185-187] предложены термическая переработка и окисление шламов с получением из органической части битумов, из твердого остатка – асфальтобетонных смесей, коксов и керамзитов.

Ряд исследований посвящено [103-107] изучению способности адаптированных культур микроорганизмов к деструкции нефти и нефтепродуктов.

Имеется также направление очистки почвы от нефтепродуктов с помощью биокомпостов [101,102] интенсивность деструкции нефтепродуктов от которых зависит количество наполнителя, времени перемешиваний, глубина аэрации почвы, температура среды и т.д.

Тем не менее ни один из способов утилизации замазученных грунтов в настоящее время не нашел широкое использование, каждое из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому в настоящее время на нефтепромыслах республики используется в основном технический метод рекультивации -нефтезагрязненных почв, заключающийся в снятии и захоронении на специальных полигонах верхнего «замазученного» слоя почв. Сейчас часть этих шламонакопителей заполняется и требует строительство новых шламонакопителей.

Следовательно, необходимо было разрабатывать более удобные и дешевые способы утилизации нефтезагрязненных почв. Между тем почти отсутствуют работы о применении замазученных грунтов в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов в строительстве дорог.

### **2.3 Укрепление грунтов замазученными почвами для строительства дорог**

В районах дорожного и аэродромного строительства, где нет каменных материалов, возникает необходимость в перевозках их на сотни километров, что увеличивает первоначальную стоимость этих материалов примерно в 4-6 раз и является причиной удорожания строительства. Наиболее распространенным местным материалом являются грунты. Поэтому весьма актуальна разработка методов укрепления грунтов.

Уфимский нефтяной институт и Башкирский государственный университет [178-182] являются ведущими по исследованию укреплению грунтов. В качестве компонентов, для профилактического покрытия против ветровой и водной эрозии почв и грунтов использованы дистиллятный крекинг остаток, легкий газойль коксования фракции 200-340<sup>0</sup>С [178] и гудрон высокосернистой нефти 0,9-2,8%, масляный экстракт фракции 300-400<sup>0</sup>С в пределах 0,4-1,2% [179].

Введение органических вяжущих способствует улучшению сцепления с поверхностью минерального грунта, а следовательно повышает прочность, водостойчивость и долговечность укрепленных грунтов. Так, применение в качестве вяжущих в количестве 10-12% от веса грунта нефтепродуктов при следующем соотношении компонентов, масс. в %. - остаток вакуумной перегонки крекированного гудрона (с температурой размягчения по КИШ 100-140<sup>0</sup>С) 7,0-10,0 и фракции термического крекинга нефти (с температурой выкипания 130-360<sup>0</sup>С) 22,5-23,2 показала высокую прочность и водостойчивость грунта [280].

Для укрепления грунтов в качестве вяжущих применены также нефтепродукты в составе [181] остаток ректификации тяжелой фракции смолы пиролиза газа с температурой застывания 20-30<sup>0</sup>С, легкий газойль каталитического крекинга, с температурой выкипания 175-345<sup>0</sup>С и состав [182] состоящий из 67,6-71,0% остаток термического крекинга гудрона, 17,1-19,0% легкий газойль коксования и 10,0-15,3% кубовый остаток производства 2 – нафтола.

### **2.3.1 Исследования вяжущих свойств отходов нефтегазодобычи - замазученные почвы**

Как видно из литературы [178-184], что при строительстве грунтовых дорог применяются в качестве органических вяжущих жидкие битумы, битумные эмульсии, высокосмолистые нефти синтетические смолы и т.п. С целью повышения и укрепления несущей способности слабых (пылеватых и тяжелых пылеватых) грунтов Атырауской области, нами изучено вяжущие свойства отходов нефтегазодобычи – замазученные грунты.

В начале исследований мы провели предварительные исследования свойств замазученных почв из скважин НГДУ «Прорванефть».

Привезенные из НГДУ «Прорванефть» пробы замазученных грунтов в лабораторных исследованиях пронумеровали следующим образом:

<b>Место отбора замазученных грунтов</b>	<b>Лабораторный номер образца</b>
Скв. № 63	1
Скв. № 62	2
Скв. № 57	3
25/26	4
коллектор	5
Скв. № 60	6
Скв. №51	7

Содержание нефтепродуктов определялось весовым методом путем экстракции бензолом, результаты экспериментальных данных приведены в таблице 2.1.

Были заформованы образцы с пробами №№ 1-7 (проба № 4 не использовалась) на определение степени пригодности при стабилизации (закреплении) слабоустойчивых (пушонистых) грунтов Атырауской области.

Предварительные испытания (1 этап) проведены на степень размокаемости заформованных образцов, погруженных на 1/2 h в воду. Результаты исследования показали:

Смесь № 1 – 100% грунт пушонистый, размокание комков в воде после 5 часов.

Смесь № 2 – грунт 50%, проба № 1+№ 2 - 50%, через 24 часа размокания нет (капиллярное поднятие почти отсутствует).

Смесь № 3 – грунт 50%, проба № 3 + № 5 - 50%, через 24 часа размокание очень слабое (подмыв нижней части), капиллярное поднятие небольшое.

Смесь № 4 – грунт 50%, проба № 6 + № 7 - 50%, через 24 часа размокания нет (капиллярное поднятие отсутствует).

Таким образом, определено, что в исследованных образцах содержание вяжущих нефтепродуктов колеблется от 6,4 до 24,3 вес. %. Установлена перспективность замазученных грунтов скважин №№ 63, 62, 60, 61 в качестве вяжущих для укрепления грунтов при строительстве нижних слоев грунтовых дорог по СН 25-74 и СНиП 3.06.03- 85 в соотношении 50:50 с пушонистым грунтом г. Атырау. Показано также, что для строительства грунтовых дорог могут применяться в качестве вяжущего не все замазученные грунты.

На основании проведенной работы нами создана рецептура состава для укрепления грунтовых дорог с применением замазученных почв. Приготовление образцов и их испытание проводили согласно методикам [183,189].

Сравнительная характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных предлагаемыми нами составами в сравнении с известным составом, приведена в таблице 2.2. Как видно из таблицы, грунт, укрепленный предлагаемым вяжущим составом, даже при меньшем содержании углеводородов нефти в составе, имеет высокую прочность, кроме того, в 2 раза улучшается водостойчивость. Новизна предлагаемого нами способа подтверждаются предпатентом РК [171].

Предлагаемым способом можно получать вяжущие составы для укрепления грунтов нижнего слоя основания грунтовых дорог.

**Таблица 2.1 - Содержание нефтепродуктов в замазученных грунтах в образцах №№ 1-7**

№№ образцов	Параметры									Примечание
	q - вес чашки, тары	вес на- вески	q <sub>1</sub> - вес чашки с навеской	вес рас- творите- ля	q <sub>2</sub> - вес чашки с навеской и раство- рителем	вес филт- рата	q <sub>3</sub> - вес чашки с навеской после от- мывки	q <sub>4</sub> - вес вяжущего в граммах	q <sub>5</sub> - со- дер- жание вяжу- щего в %	
1	30,0	5,7	35,7	27,1	62,8	26,4	36,4	0,7	12,3	Вязкая фракция (асфальтены + смолы)
2	30,3	8,6	38,9	26,8	65,7	25,5	40,2	1,3	15,1	-«-
3	30,2	7,0	37,2	31,7	68,9	30,6	38,3	1,1	15,7	-«-
4	30,9	11,0	41,9	28,4	70,3	27,7	42,6	0,7	6,4	Парафино- смолистые отложения (парафин с вяжущим)
5	33,8	8,3	42,1	24,3	66,4	23,5	42,9	0,8	9,6	Жидкая фракция
6	39,2	7,0	46,2	25,1	71,3	23,4	47,9	1,7	24,3	Масла чистые
7	31,9	10,8	42,7	33,1	75,8	31,3	44,5	1,8	16,7	-«-

**Таблица 2.2 – Характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных замазучеными почвами**

Состав	Содержание УВН* в грунте. %	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа, при 20°С	Набуха- ние, об. %	Водона- сыщение об. %
Известный	10	0,37	2,8	7,7
Предлагаемый				
I	6,4	0,41	1,05	2,75
2	7,6	0,42	1,0	2,85
3	6,1	0,39	1,05	2,75
4	6,3	0,4	1,05	2,65
5	6,8	0,5	0,93	2,6
6	10,3	0,5	0,8	2,5
7	7,2	0,45	1,0	2,6

\* УВН – углеводороды нефти

Предлагаемое вяжущее не уступает по эффективности действия требованиям СН 25-74 для грунтов, укрепленных органическими вяжущими, оно придает высокую прочность грунтам и более чем в 2 раза улучшает водоустойчивость ГРУНТОВ, чем известное вяжущее.

### **2.3.2 Разработка состава вяжущих для укрепления нижнего и верхнего слоев грунтовых дорог с применением замазученных почв**

Как показало полученные результаты (раздел 2.3.1) , что замазученные почвы показывают отличные свойства вяжущего для укрепления грунтов.

Следующим этапом наших исследований явилась разработка состава вяжущих для строительства нижнего и верхнего слоев грунтовых дорог с применением замазученных почв.

Нами для разработки состава вяжущих взяты пробы замазученных почв из трех слоев (нижнего, среднего и верхнего) с шламонакопителя НГДУ «Прорванефть».

Образцы из каждого слоя отдельно перемешивали в течение 3 часов с гексаном, гептаном и бензолом и отфильтровывали от механических примесей. Затем из объединенного экстракта удаляли растворители на перегонной установке с применением водоструйного насоса. После взвешивания остатка из каждого слоя определили, что замазученные почвы из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» содержат следующие количества углеводородов нефти (УВН):

верхний слой	- 18% от общего веса
средний слой	-17,6% от общего веса
нижний слой	-18,6% от общего веса

Затем проводили исследование фракционного состава углеводородов нефти из замазученных почв по Энглеру (ГОСТ 2177-22), плотности дистиллятов при 20°С, кг/м<sup>3</sup> (ГОСТ 3900-850) и молекулярной массы, как показано в таблице 2.3 эти углеводороды являются высококипящими фракциями нефти.

**Таблица 2.3 - Результаты анализа физико-химических характеристик углеводородов нефти из замазученной почвы из шламо-накопителя НГДУ «Прорванефть»**

№№ пп	Физико-химические характеристики	Нижний слой	Средний слой	Верхний слой
1.	Фракционный состав по Энглеру (ГОСТ 2 177082) Температура начала кипения, °С Выкипает до температуры, °С, об.	-250		
	260	-0,14	0,12	0,08
	270	-0,19		
	280	-1,53	1,13	0,92
	290	-2,91	2,06	1,2
	300	-7,1	4,3	2,6
	310	-11,25	6,5	3,8
	320	-15,42	8,26	4,6
	330	-22,3	16,2	6,8
	340	-38,9	20,3	10,6
	350	-50,8	25,4	15,6
2.	Плотность дистиллятов 20°С, кг/м <sup>3</sup> (ГОСТ 3900-850)	-881,3	882,4	883,6
3.	Молекулярная масса	-231	215	200

Рецептуры состава вяжущих для строительства верхнего и нижнего слоев грунтовых дорог с применением замазученных почв НГДУ «Прорванефть» проводили в три этапа.

Каждый этап, включает подбор четырех составов с использованием замазученных почв, по мере отбора по горизонтам залегания слоев: верхний, средний, нижний.

В подборках использованы следующие материалы:

- супесчано-суглинистый грунт Атырау с числом пластичности от 5 до 9.
- цемент М-400 (портландцемент с активностью 412 кг/см. УстьКаменогорский).
- щебень фракции 5-20 мм. Мугоджарский (изверженный комплекс), Актюбинская область, карьер Коктас, с маркой по дробимости М1200.

### Этап 1. Замазученная почва верхнего слоя

#### Состав № 1

1. Грунт -50 %
2. Почва замазученная - 50 %

### **Состав № 2**

1. Грунт	-35 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 30 %
3. Почва замазученная	- 35 %

### **Состав № 3**

1. Грунт	- 50 %
2. Почва замазученная	- 47 %
3. Цемент	- 3 %

### **Состав № 4**

1. Грунт	-34 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 30 %
3. Почва замазученная	- 33 %
4. Цемент М-400	-3 %

## **Этап II. Замазученная почва среднего слоя.**

### **Состав № 1**

1. Грунт	-60 %
2. Почва замазученная	- 40 %

### **Состав № 2**

1. Грунт	-38 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 25 %
3. Почва замазученная	- 37 %

### **Состав № 3**

1. Грунт	-56 %
2. Почва замазученная	- 41 %
3. Цемент М-400	-3 %
4. Вода	- 3 % (сверх 100 %)

### **Состав № 4**

1. Грунт	-41 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 30 %
3. Почва замазученная	- 26 %
4. Цемент М-400	- 3 %
5. Вода	- 2 % (сверх 100 %)

## **Этап III. Замазученная почва нижнего слоя.**

### **Состав № 1**

1. Грунт	- 60 %
2. Почва замазученная	- 40 %

## **Состав № 2**

1. Грунт	- 42 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 30 %
3. Почва замазученная	- 28 %

## **Состав № 3**

1. Грунт	- 58 %
2. Почва замазученная	- 39 %
3. Цемент М-400	- 3 %
4. Вода	- 3 % (сверх 100 %)

## **Состав № 4**

1. Грунт	- 39 %
2. Щебень фр. 5-20 мм	- 30 %
3. Почва замазученная	- 28 %
4. Цемент М-400	- 3 %
5. Вода	- 2 % (сверх 100 %)

Следует учесть что, 1) цемент подается в смесь с учетом плотности грунта в конструктиве (т.е. с учетом  $P_0 = 2,0 \text{ г/см}^3$  в плотном теле); состав отражает процентное содержание в рыхлом виде; 2) вода добавлялась до необходимого, для гидратации цемента, т.к. замазученные почвы имеют разную влажность.

Испытания физико-механических свойств разработанных нами составов для укрепления грунтовых дорог были проведены в испытательной лаборатории дорожно-строительных материалов ТОО «Real way & construction». Испытания проведены в соответствии с требованиями СН 25-74 «Грунты укрепленные вяжущими материалами для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов» [183].

Результаты испытания лаборатории ТОО «Real way & construction» по разработанным нами составам для укрепления грунтов приведены по составу № 1 и № 2 в таблице 2.4 и по составу № 3 и № 4 в таблице 2.5.

Как видно из таблицы 2.4 и 2.5 по результатам испытания, применение замазученных грунтов из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» по составам.

№ 1 и № 2 соответствует требованиям к грунтам, укрепленным органическими вяжущими по СН 25-74, для устройства нижних слоев оснований и покрытий на дорогах IV - V технической категории, так что их можно применять для нижнего слоя. Составы № 3 и № 4 удовлетворяют и даже превосходят требования к грунтам, укрепленным органическими вяжущими совместно с цементом по СН 25-74, для устройства верхних слоев оснований и покрытий дорог III - V технической категории.

Нами по результатам исследования вяжущих свойств замазученных почв, для укрепления нижних и верхних слоев грунтовых дорог заявлен и получен предварительный патент Республики Казахстан [172] на состав укрепления грунтовых дорог с применением замазученных почв.

На основании положительных результатов по испытанию образцов по разработанной рецептуре состава [171,172] грунтов с добавкой замазученных

почв из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» в качестве органического вяжущего для укрепления грунтов, нами рекомендовано дорожно – строительным организациям следующий состав вяжущих при строительстве нижнего и верхнего слоев грунтовых дорог с применением замазученных почв НГДУ «Прорванефть».

В результате нами совместно с дорожно-строительной организацией ТОО «Real way & construction» по нашей рекомендации разработано одиннадцать технологических схем устройства однослойного дорожного основания толщиной 16 см. из супесчанно-суглинистого грунта Атырауской области укрепленного замазученной почвой грунтовой дороги длиной 1 км. и шириной полосы 8 м .

Таким образом с целью разработки способов утилизации отходов нефтегаздобычи – замазученные почвы, нами исследованы свойства замазученных почв с территории НГДУ «Прорванефть» и возможность его использование в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов.

В результате исследования разработан еще один новый способ утилизации отходов нефтегаздобычи – замазученных почв, в качестве органического вяжущего для укрепления грунтов в строительстве грунтовых дорог.

На основании полученных результатов предлагаемый нами новый способ защищен двумя предпатентами РК, выдана рекомендация по составу укрепления грунтовых дорог и на его основании уже подготовлено 11 вариантов технологической схемы строительства грунтовых дорог.

Предложенный новый способ утилизации замазученных почв используется преимущественно для укрепления грунтов верхнего и нижнего слоя грунтовых дорог. Он придает высокую прочность грунтам и более, чем в два раза превосходит требования строительных норм для верхних слоев грунтовых дорог СН 25-74.

Разработанный новый способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества:

а) дает возможность квалифицированно использовать замазученные грунты на нефтепромыслах для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог, использование в настоящее время загрязняет окружающую среду;

б) позволяет расширить сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог;

в) решает одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв.

Значительным преимуществом предлагаемого способа является его доступность и исключение необходимости в его специальном приготовлении, что значительно упрощает процесс укрепления грунта.

г) она является реальным инновационным проектом для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог III -V технической категории соответствующей с прочностью I- II класса по СН 25-74.

**Таблица 2.4 - Результаты испытания физико-механических свойств по разработанным составам № 1 и № 2 для укрепления грунтов**

Дата испытания	Физико-механические свойства	Норма СП 25-74 для грунтов, укрепленных жидкими битумами, каменноугольными дегтями с добавкой активных и поверхностно активных веществ или без добавки	Замазученные грунты по слоям отбора					
			Верхний слой		Средний слой		Нижний слой	
			Верхние слои оснований или покрытий	Состав №1	Состав №2	Состав №1	Состав №2	Состав №1
13.03.04	Предел прочности при сжигании неводонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см <sup>2</sup> , не менее	12	12,2	14,1	10,4	11,1	12,90	14,9
	То же при 50°С, кгс/см <sup>1*</sup> , не менее	7	7,1	8,2	6,1	6,4	7,5	8,6
	Предел прочности при сжигании неводонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см <sup>2</sup> , не менее	6	8,1	9,4	6,9	7,4	8,6	9,9
	Набухание, % объема не более	5	1,30	Ы	2,01	1,7	1,35	1.1
	Капиллярное водонасыщение, % объема не более	5	3,0	3,2	3,0	3,4	3,1	3.2
	Коэффициент морозостойкости, не менее	0,6	0,66	0,67	0,65	0,67	0,70	0,73

**Таблица 2.5 - Результаты испытания физико-механических свойств по разработанным составам № 3 и № 4 для укрепления грунтов**

Дата испытания	Физико-механические свойства	Показатели по классам прочности		Замазученные грунты по слоям отбора					
		I	II	Верхний слой		Средний слой		Нижний слой	
				Состав №3	Состав №4	Состав №3	Состав №4	Состав №3	Состав №4
13.03.04 (28 сут.)	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20 С, кгс/см <sup>2</sup> ,	40-25	25-15	49,3	65,2	55,4	59,0	62,3	103,0
	Предел прочности при сжатии при 50 С, кгс/см <sup>2</sup> , не менее	20	12	18,4	19,7	14,0	18,7	12,3	23,1
	Предел прочности при растяжении при изгибе водонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см <sup>2</sup> , не менее	10	6	27,4	36,2	30,8	32,8	34,6	57,2
12.04.04.	Коэффициент морозостойкости, не менее	0,85	0,8	0,85	0,86	0,85	0,85	0,86	0,87
	Водонасыщение, % объема, не более	3	5	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3

### **Раздел 3 Обезвреживание и утилизация отходов химического и нефтехимического производств**

Ежегодное количество образуемых отходов в развитых странах составляет до 15 тонн на человека в год, а в странах с сырьевой экономикой эта цифра увеличивается до 50-100 тонн, в Казахстане – около 60 тонн. В настоящее время [188] в Республике Казахстан накоплено более 21 млрд. тонн отходов, с учетом исторических загрязнений, в том числе 237 млн. тонн радиоактивных. Имеющиеся статистика отмечает рост токсических отходов. За последние четыре года их ежегодное образование возросло с 92 до 150 млн. тонн в год или в 1,6 раза. Эта цифра говорит о масштабности и неотложности решения данной проблемы.

До сих пор, промышленные отходы, включая токсичные, зачастую хранятся без соблюдения экологических норм и требований. Наличие свободных больших площадей на территории Казахстана долгое время позволило недостаточно внимательно относиться к проблеме отходов. Этому способствовало также отсутствие законодательных норм, стимулирующих вторичную переработку отходов. В настоящее время необходимо, прежде всего провести инвентаризацию отходов в каждой отрасли промышленности – в каждой области, а также разработать программы по их ликвидации на основе результатов научных исследований и обоснования.

В разделе приводятся результаты наших исследований по утилизации отходов производства полиолефинов и альдегидсодержащего отхода производства 2 – этилгексанола. Основные результаты исследования по данному разделу изложены в работах [189-197, 235,297].

#### **3.1 Отходы производства полимеров (пластмасс)**

Промышленность пластмасс развивается сегодня исключительно высокими темпами. Начиная с 60-х годов, производство полимеров, основную долю которых составляют пластмассы, удваивается через каждые 5 лет. Характерным является опережающее развитие в промышленности пластмасс термопластичных материалов, составляющих в среднем около 70 % от общего количества производимых пластмасс. Так, в 1977 г. выпуск полиэтилена высокого давления (ПЭВД) составил 9,4 млн. т., полиэтилена низкого давления (ПЭНД) — 4,1 млн. т., полипропилена (ПП) — 3,3 млн. т., поливинилхлорида (ПВХ)—9,2 млн. т., полистирольных пластиков (ПС) — 5,6 млн. т. [198].

Одним из сопутствующих эффектов бурного роста промышленности пластмасс является [199] одновременное увеличение количества пластмассовых отходов. Так, в ФРГ они составили в 1977 г. 1,2 млн. т., в США общие отходы полимеров в 1980 г. — 6,4 млн. т., а в Японии по прогнозу к 1985 г. превысило 4,4 млн. т/год. В Англии образуется в год около 800 тыс. т. пластмассовых отходов, из которых примерно 300 тыс. т. составляют промышленные отходы термопластов. В Швеции количество отходов только от переработки пластмасс превышает 11 тыс. т/год. В 1975 г. в ГДР отходы пластмасс составили 30—40

тыс. т., в Польше около 20 тыс. т., а всего в странах-членах СЭВ — 200— 250 тыс. т.

Таким образом, отходы пластмасс превратились в серьезный источник загрязнения окружающей среды и большинство стран, особенно Япония и ФРГ, резко интенсифицировали работы по созданию эффективных процессов утилизации или обезвреживанию этих отходов. Это во многом связано и с тем, что пластмассовые отходы являются все возрастающим по масштабам вторичным сырьем, которое может служить как для получения изделий и композиций, так и в качестве источника топливных ресурсов. В условиях, когда сырьевые нефтехимические проблемы и проблемы энергетики очень остро стоят во многих странах мира, определенный вклад в решение этих вопросов может внести применение рациональных способов утилизации и обработки пластмассовых отходов.

По источникам образования отходы пластмасс делятся на две большие группы: отходы производства и отходы потребления. Первая группа состоит из отходов, образующихся на стадии синтеза полимеров и при их переработке. Вторая группа включает в себя отходы технического назначения, источником образования которых являются различные области промышленности, применяющие пластмассы, и бытовые отходы, состоящие в основном из вышедших из употребления изделий (главным образом тара и упаковка). В табл. 3.1 приведены объемы отходов первой группы, образующиеся на предприятиях по получению пластмасс в ФРГ [200]. Из данных табл. 3.1 следует, что свыше 50 % отходов пластмасс промышленных производств в ФРГ в настоящее время не реализуется, причем утилизация отходов поливинилхлорида представляет наибольшие трудности. На заводах по переработке пластмасс в ФРГ образуется 157 тыс. т. отходов, что составляет 5,8 % от всего количества перерабатываемых пластмасс. Из них только 61 тыс. т. утилизируется, а остальные 96 тыс. т. вывозятся на свалку или сжигаются.

**Таблица 3.1 - Промышленные отходы пластмасс в ФРГ [200]**

Материал	Общее количество отходов, тыс. т.	Доля отходов от выпуска, %	Реализовано отходов	
			Тыс. т.	%
Поливинилхлорид	10	1	2,5	25
Полиэтилен	7,5	0,5	3,5	46
Полипропилен	1	0,6	0,3	30
Полистирол	3	0,1-1	2,4	80
Реактопласты	0,5	0,5	0,25	50
Прочие	10	1	5	50
Итого	32		14	

В Республике Казахстан имеются семь предприятий нефтехимической отрасли промышленности: Атырауское ТОО "Завод "Полипропилен", ТОО "Сараньрезинотехника", ТОО "Карагандарезинотехника", Шымкентское ОАО

"ИнтерКомШина", ТОО "Темиртауский химико-металлургический завод", Актауское ОАО "АКПО", ОАО "Павлодарский химический завод" и ряд малых и средних предприятий по производству нефтехимической продукции, пользующейся огромным мировым спросом, однако сама нефтехимическая отрасль находится в упадке [201].

По прогнозам [202-205] наиболее высокий рост производства нефтехимической продукции в Казахстане ожидается в 2011-2015 гг., тогда, когда заработают новые предприятия и новые мощности. Ожидается, что с освоением выпуска высокотехнологичной и конкурентоспособной продукции объем производства в 2015 г, к примеру, относительно 2001 г. возрастет примерно в 2-3 раза. В соответствии с прогнозами развития производств по отдельным областям и предприятиям на 2010 г потребление пластмасс составит: полипропилена - 7,5 тыс. т., полистирольных пластиков - около 5 тыс. т. (эти цифры свидетельствуют о том, что переработка полимеров в стране в настоящий момент развита очень слабо и в перспективе ее развитие исходя из сегодняшнего состояния, планируется не слишком значительное).

В табл. 3.2 представлен прогноз производства нефтехимической продукции в РК.

**Таблица 3.2 - Прогноз объемов производства товарной нефтехимической продукции и объема экспорта в РК тыс. т. в год [201]**

Показатели	2005 г.	2010г.	2015г.	2020 г.
<b>Стирол полистирол</b>				
Объем производства	150	300	350	450
Экспорт (60 - 80% объема производства)	100	200	250	300
Ударопрочный	60	100	150	150
Вспенивающийся	60	150	150	200
Общего назначения	30	50	50	100
<b>Полиэтилен</b>				
Объем производства,	100	300	380	450
В том числе экспорт	80	210	250	300
<b>Полипропилен</b>				
Объем производства	30	100	150	200
В том числе экспорт	20	70	100	130
<b>Синтетический каучук</b>				
Объем производства		40	60	80
Экспорт	Не прогнозируется			
<b>Шинная продукция</b>				
Объем производства (млн шт.). В том числе экспорт (12-12%)				
Автопокрышки	1,5	2,5	3,0	3,5
Автокамеры	2,5	3,5	5,0	5,5
<b>Резинотехнические изделия</b>				
Объем производства, млрд тенге	3,76	6,8	7,6	8,6
Экспорт (60 - 80 % объема производства)	-	-	-	-

В настоящее время наряду с совершенствованием технологии синтеза и переработки пластмасс все большее внимание уделяется разработке процессов и методов утилизации или обезвреживания пластмассовых отходов. При этом можно выделить следующие основные направления:

- 1) повторная переработка отходов или использование их в различных композициях;
- 2) термическое разложение с получением целевых продуктов;
- 3) термическое обезвреживание с регенерацией выделяемой теплоты.

Особое место занимает разработка фото- и биоразрушающихся пластмасс, которые после окончания срока эксплуатации способны разлагаться до низкомолекулярных соединений, поглощаться микроорганизмами почвы и таким образом включаться в замкнутый биологический цикл, не оказывая отрицательного влияния на окружающую среду [200].

Каждое из этих направлений обладает своими преимуществами а также имеет недостатки, которые во многом связаны не только с особенностями самих методов, но зависят также от уровня развития производства и переработки пластмасс в той или иной стране. Часто выбор направления определяется экономическими соображениями, сырьевыми проблемами, экологическими задачами и рядом других факторов. Это не позволяет сегодня рекомендовать какой-то один универсальный метод утилизации или обработки пластмасс. При выборе метода необходим комплексный подход с учетом технико-экономических, социальных и экологических факторов.

### **3.1.1 Исследование свойств олигомеров пропилена**

#### **3.1.1.1 Способы получения высокооктановой присадки и моторных топлив на основе органических соединений**

В связи с отказом от применения свинцовых антидетонаторов стали исследовать и испытывать различные нетоксичные соединения для улучшения детонационной стойкости бензинов. В качестве высокооктановых компонентов предложено использовать некоторые кислородсодержащие соединения (спирты, эфиры и т. д.). В качестве антидетонационных присадок продолжают исследовать соединения марганца. Такое соединение, как циклопентадиенил-трикарбонил марганца (ЦТМ) по эффективности не уступает тетраэтилсвинецу, но в 300 раз менее токсично. Однако, после сгорания ЦТМ образуются отложения, препятствующие нормальной работе свечей зажигания [206, 207].

Предложены присадки [208], которые существенно снижают температуру текучести и повышают индекс вязкости. Присадки представляют собой сополимеры (СПЛ), в состав которого входит алкиловый эфир винилкарбоновой кислоты в количестве >35%. Сополимеры получают из указанного эфира получаемого через карбоновые кислоты и смеси, содержащей более двух  $\alpha$ -олефинов  $C_{20-24}$ . Полученные присадки вводят в легкое топливо, тяжелое нефтяное топливо и др. нефтепродукты.

В литературе имеется опубликованные обзоры и патенты по состоянию разработки антидетонаторов [209-213].

Присадка [209], повышающая эффективность сгорания топлива, уменьшающая его расход и содержание углеводорода и окиси углерода в выхлопных газах. Присадка содержит 0,05 - 25% органического пероксида, 0,1 - 25% детергента из группы жирных аминов и их, этокси- или пропоксипированных, жирных диаминов, жирных имидазолинов, получаемых при взаимодействии жирных кислот  $C_{10-20}$  и этилендиамина, и их производных, полимерных аминов и их производных и комбинации аминов, диаминов, жирных имидазолинов и полимерных аминов с карбоновыми кислотами  $C_{3-4}$ : 50 - 99,5% углеводородного растворителя. В качестве пероксида используют, в частности, ди-трет-бутилпероксид. Присадку вводят в бензин в количестве 0,5 - 2%. При испытании присадки получены хорошие результаты.

Описан способ [210] получения присадок к моторным топливам включающих компоненты А и В, где А - азотсодержащее вещество, получаемое по реакции производного янтарного ангидрида или кислоты с полиамином с общей формулой  $R^1 - Z[(CHR^2)_n - NH]_m H$ , в которой  $R^1 = H$ , алкил  $C_{1-50}$ ,  $Z = O$ ,  $NR^3$  (причем  $R^3 =$  то же, что  $R^1$ ,  $R^1$  и  $R^3$  могут быть связаны в цикл с атомом N,  $R^2 = H$ , UV радикал  $C_1 - C_4$ ,  $n = 2 - 6$ ,  $m = 1 - 10$  при  $Z = NR_3$ ,  $m = - 2 - 10$  при  $Z=O$ ). Компонент В представлен азотсодержащим соединением, полученным по реакции производного янтарного ангидрида с 1-(2-гидроксиэтил) имидазолоном с замещением в положение 2 алкильным или алкенильным радикалом  $C_{1-25}$ . Молекулярное отношение  $A/B=0,2/1-5/1$ . Присадка обладает полифункциональными свойствами и может быть использована для углеводородных топлив или топлив, включающих кислородсодержащие соединения (спирты, эфиры); ее количество в топливе составляет 10 - 1000 ч./млн.

Патентуется присадка [211] к бензину, снижающая требования двигателя к повышению октанового числа бензина в процессе эксплуатации. Присадка представляет собой продукт реакции при 30 - 200° 0,5 - 2; 5 молей  $\geq 1$  алифатической карбоновой кислоты (AcOH, HCOOH, пропионовая, масляная, акриловая, малеиновая, фумаровая) и 0,5 - 1,5 молей соединения формулы  $NH_2(R)_q Z [OC(CH_2 Me) NCH_2]_a [OC(Me) NCH_2]_b [(OCH_2 CH_2)_c - [OCH_2 C(Me)N]_d [ (OCH_2 C - (CH_2 Me)N]_e (R^1)_r NH_2$ , где R и R -алкилен  $C_{1-12}$  q и r=0 или 1, c=2 - 150, b-d=2 - 150, a+e=0 - 12. Присадку вводят в бензин с температурой кипения 32 - 232° в количестве 0,0005—5%. П р и м е р. В реакционный сосуд помещают 4 части олеиновой кислоты, 182,4 части ксилола и 168,3 ч. соединения формулы  $NH_2 \cdot [C(CH_3) NCH_2] [OC(CH_3) NCH_2]_b (OCH_2 CH_2)_c - (OCH_2 C(CH_3)N]_d NH_2$  (c  $\approx 40,5$ , b+d  $\approx 2,5$ ). Реакцию ведут при температуре 90-150° до прекращения выделения реакции воды. Продукт выделяют фильтрованием и перегонкой. При испытании присадки получены хорошие результаты.

Наиболее эффективными присадками для повышения октанового числа бензина являются метил-трет-бутиловый эфир октановое число которого 117 (исследовательским методом), 106 (моторным методом) и третметилкарбинол; октановое число 113 (исследовательским методом), 100 (моторным методом). Организация промышленного производства третметилкарбинола возможна на действующих заводах по производству изопрена из изобутилена и формальдегида через промежуточное образование диметилдиоксана (II). Третметилкарбинол, образующийся в реакторе синтеза II, выделяют при переработке масляного слоя и

рециркулируют в реактор для подавления гидратации изобутилена. Оптимизация условий выделения третметилкарбинол позволит получать фракцию с концентрацией 95 - 98%, пригодную для использования в качестве высокооктановой добавки к бензинам. Учитывая высокую стоимость третметилкарбинола, применение его рекомендуется только в производстве неэтилированного бензина АИ-93. Рассмотрены технико-экономические показатели производства бензина различных марок без и с применением третметилкарбинола [212].

Для повышения стабилизирующей эффективности присадка [213] имеет следующее соотношение компонентов, мас. %: алифатичный амин 20 - 50; 4-(N,N-диметиламинометил) -2,6- ди-трет-бутилфенол - до 100. Алифатический амин имеет общую формулу  $RR_1NH$ , где R - H или изопропил;  $R_1$  - алкил  $C_{4-12}$ ,  $C_{17-21}$ .

Исследования, проведенные Министерством энергетики США, показывают, что в будущем метиловый спирт найдет самое широкое применение, в качестве топлива различного назначения. Представлены данные [214] по производству кислородсодержащих присадок в США, рассмотрены способы их получения и свойства как моторных топлив.

Предложен способ [264] получения бензина, свободного от свинца и имеющего октановое число 95, на основе базового бензина, и добавок 5-40 об.% (от общего объема бензина) топливного компонента. Топливный компонент может сочетаться с продуктом изомеризации пентана и/или гексана (температура кипения 25 – 85°C) и депарафинированным нефтепродуктом, имеющим температуру кипения 20 – 200°C (прямогонный бензин, легкая или тяжелая нефть, бензина риформинга, бензина крекинга, алкилированный керосин, легкий газойль).

Предложен способ получения экологически чистого моторного топлива [216] посредством биокаталитической обработки бензином. Для обработки используется композиция, содержащая воду, дрожжи, гликоль и некоторые другие компоненты ( $H_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  нефтяные и растительные масла). Предлагаемое топливо содержит  $\leq 40$  мг  $NH_4$  на 1 кг топлива, имеет хорошие антидетонационные характеристики и не выделяют при горении окиси азота и окиси углерода. Аналогичной обработке можно подвергать дизельное топливо.

Концентрации альтернативных антидетонаторов в бензинах по разным причинам ограничивают. Поэтому ограничен и возможный прирост октанового числа при использовании присадок того или иного типа.

Большое число разработок посвящено композиционным антидетонаторам, содержащим в различных сочетаниях амины, соединения железа, марганца и оксигенаты. Это позволяет просуммировать антидетонационный эффект присадок, а в отдельных случаях добиться синергического эффекта. Большой опыт таких разработок в России позволяет сделать вывод о функциональной совместимости присадок.

Даже в случае антагонизма применять композиции антидетонаторов выгодно, хотя получаемый эффект оказывается ниже суммарного. Перечислять все композиционные антидетонаторы нет смысла, так как число возможных вариантов очень велико, а подходы к созданию композиций одни и те же.

Известно [206,207], также применения широкой фракции олигомеров пропилена (димера, тримера) в качестве присадок к авиа - и автобензинам, повышающих их октановое число.

### 3.1.1.2 Исследование свойств олигомеров пропилена для получения полимер-бензиновой композиции

Одним из основных направлений применения широкой фракции олигомеров пропилена (димера, тримера и тетрамера) является использование их в качестве присадок к авиа- и автобензинам, повышающих их октановое число [206, 207, 217]. Но эти олигомеры получают путем олигомеризации пропилена в присутствии различных катализаторов в специально достроенном, цехе при нефтеперерабатывающих заводах.

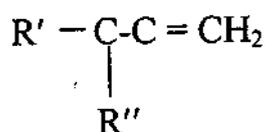
В то же время на Атырауском химическом заводе ТОО «Полипропилен» в кубовом остатке колонны С-205 содержится широкая фракция олигомеров пропилена, состав и свойства которых до сегодняшнего дня не исследованы, а также не изучены направления ее возможного практического, применения.

Нами проведено разделение олигомеров пропилена кубового остатка колонны С-205 путем перегонки гептана при атмосферном давлении до 105°C. Затем изучены физико-химические свойства широкой фракции олигомеров пропилена. В таблице 3.3 представлены физико-химические свойства олигомеров пропилена кубового остатка колонны С-205 ТОО «Полипропилен».

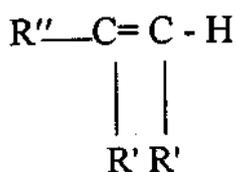
**Таблица 3.3 - Физико-химические свойства широкой фракции олигомеров пропилена колонны С-205 ТОО «Полипропилен»**

Название	Молек. вес,	T <sub>кип</sub> °C	P <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	N <sup>20</sup>	V <sup>20</sup> мм г/с	Бромное число
Олигомеры после удаления гептана (растворитель)	121	110-120	0,72%	1,4112	0,8	13,6

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре олигомера относятся к группам — CH<sub>3</sub> и — CH<sub>2</sub> —; интенсивная полоса у 728 см<sup>-1</sup> [CH<sub>2</sub>]; n ≥ 4., 830 см<sup>-1</sup> - винилиденовым



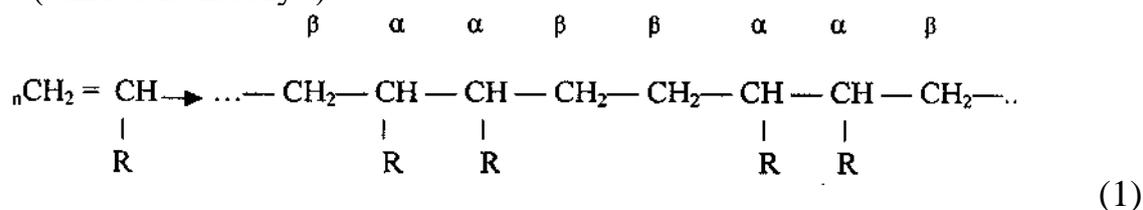
965см<sup>-1</sup> - транс-винил



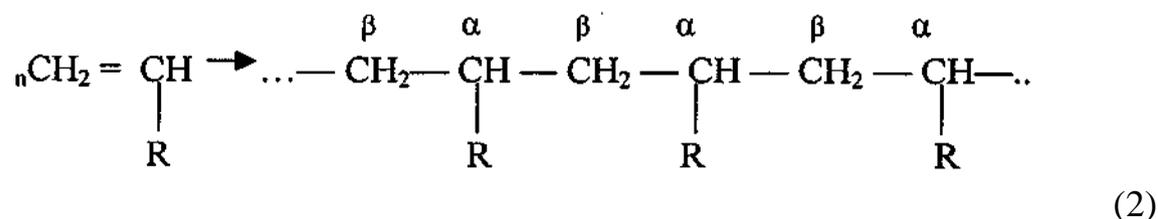
Полоса очень слабой интенсивности у  $1600\text{ см}^{-1}$  и слабые у  $690$  и  $770\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие небольшого количества, вероятно, монозамещенных бензола, а слабое поглощение у  $910$  и  $990\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие винильных групп  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , полосы у  $728\text{ см}^{-1}$ , соответствующей группе  $(\text{CH}_2)_n$   $n \geq 4$ , отсутствует, однако имеется слабое плечо у  $728\text{ см}^{-1}$  на средней интенсивности полосе у  $740\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к группе  $(\text{CH}_3)_2-\text{C}-$ , подтверждением могут служить имеющиеся в области  $1100-1200\text{ см}^{-1}$ .

Известно что [218-220] в полимерах  $\alpha$ -монозамещенных этилена типа  $(\text{CH}_2-\text{CHR})_n$  радикалы-заместители  $\text{R}$  в молекулярной цепи могут располагаться различно. Это различие определяется порядком присоединения и конфигурацией мономерных звеньев в макромолекуле полимера.

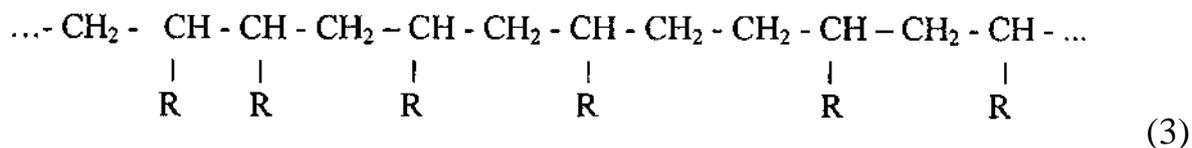
Молекулы мономера могут соединяться по типу  $\alpha, \alpha$ - («голова к голове») и  $\beta, \beta$ - («хвост к хвосту»):



или по типу  $\alpha, \beta$ - («голова к хвосту»):



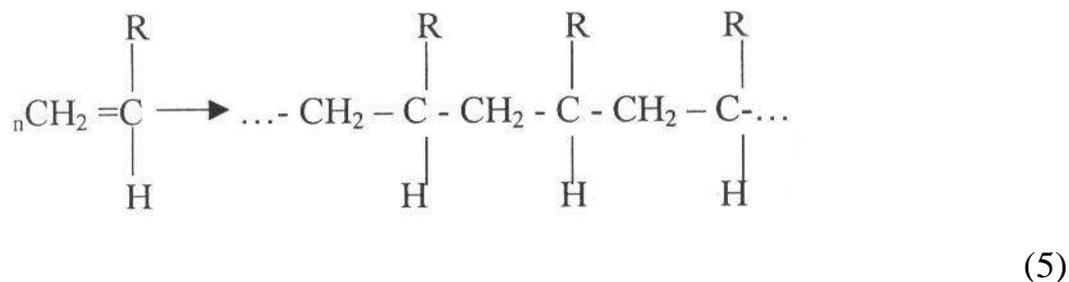
Присоединение молекул мономера может быть не избирательным, а идти как по одному типу -  $\alpha, \alpha$ -, так и по другому -  $\alpha, \beta$ -:



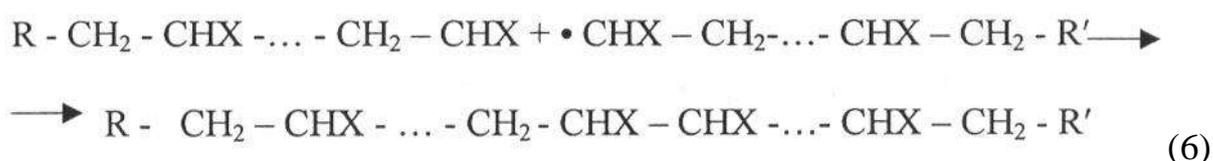
При полимеризации  $\alpha$ -замещенных этилена третичные атомы углерода мономера



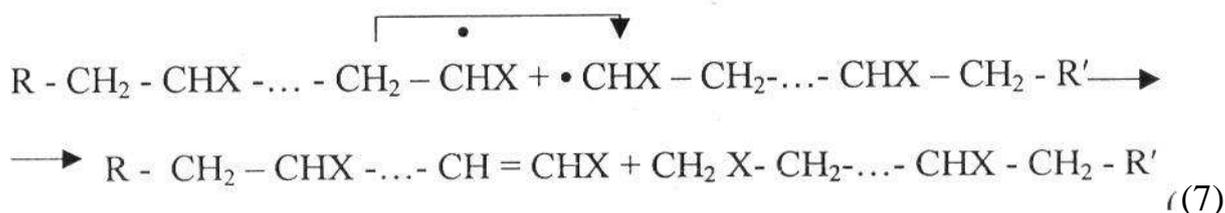
становятся в полимере асимметрическими:



Обрыв реакционной цепи должен быть связан с исчезновением неспаренного электрона. Поэтому обрыв цепи, как правило, является результатом взаимодействия двух радикалов. Простейшим примером такого процесса является соединение между собой (рекомбинация) свободных радикалов



или реакция диспропорционирования:

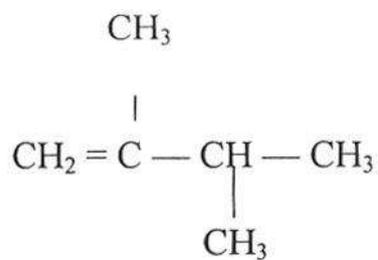


В результате анализа ИК-спектроскопических данных олигомеров можно предполагать о строении выделенных олигомеров. Присутствие полосы поглощения в области  $830 \text{ см}^{-1}$  относящаяся, винилденовым структурам можно отнести димера (8), тримера (9), тетрамерам (13) пропилена.

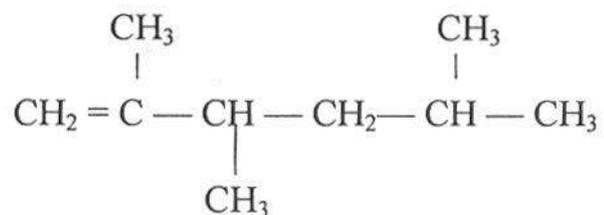
Появление полосы поглощения относящаяся в области  $965 \text{ см}^{-1}$  к транс-винильным соединениям показывает присутствие димеров (10), тримеров (11), тетрамеров (14) пропилена.

Таким образом, можно предполагать, что в составе широкой фракции олигомеров пропилена полученного из кубовой остатка колонны С-205 ТОО «Полипропилен», возможно присутствие олигомеров различной ионфигурации в результате присоединения мономерных звеньев мономера по типу  $\alpha, \alpha$  - голова к голове,  $\beta$  - хвост к хвосту и по типу  $\alpha, \beta$  - голова к хвосту и различного характера распущенной цепи - рекомбинация или диспропорционирования.

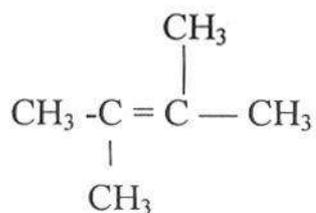
Исходя из вышеизложенного можно допустить содержание различных изоалкенов в широкой фракции олигомеров пропилена полученного из кубовой остатка колонны С-205 ТОО «Полипропилен» по формуле изоалкенов (схема 8 -14)



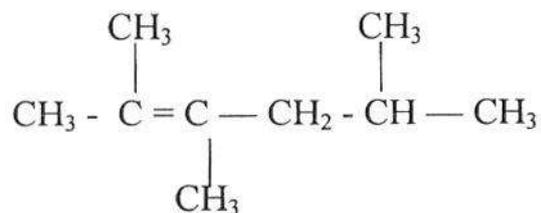
2,3 – диметилбутен – 1 (8)



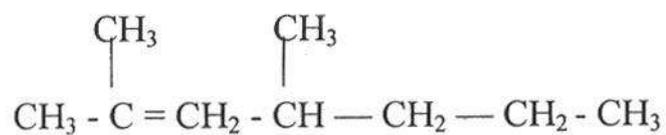
2.3.4 – триметилгексен – 1 (9)



2,3 – диметилбутен – 2 (10)



2,3.5 – триметилгексен – 2 (11)



2.4 – диметилгептен – 2 (12)



За основу составления рецептуры композиции брали неэтилированный бензин марки А-80 с антидетонационной присадкой на основе марганца (ММТ) по ТУ 38001165-97. Используя вышеуказанные компоненты, были приготовлены бензиновые композиции по 5 рецептурам, которые представлены в таблицах 3.4 – 3.8.

Таблица 3.4 - Рецептура бензиновой композиции № 1

№№	Наименование компонента	Процентное содержание (%)
1.	Прямогонный бензин	15
2.	Бензин каталитического крекинга	50
3.	Олигомер пропилена	5
4.	Бензин коксования	30
5.	Присадка ММТ	0,03
6.	Антиокислительная присадка «Агидол-12»	0,15

Таблица 3.5 - Рецептура бензиновой композиции № 2

№№	Наименование компонента	Процентное содержание (%)
1.	Прямогонный бензин	15
2.	Бензин каталитического крекинга	45
3.	Олигомер пропилена	10
4.	Бензин коксования	30
5.	Присадка ММТ	0,03
6.	Антиокислительная присадка «Агидол-12»	0,15

Таблица 3.6 - Рецептура бензиновой композиции № 3

№№	Наименование компонента	Процентное содержание (%)
1.	Прямогонный бензин	15
2.	Бензин каталитического крекинга	40
3.	Олигомер пропилена	15
4.	Бензин коксования	30
5.	Присадка ММТ	0,03
6.	Антиокислительная присадка «Агидол-12»	0,15

Таблица 3.7 - Рецептура бензиновой композиции № 4

№№	Наименование компонента	Процентное содержание (%)
1.	Прямогонный бензин	15
2.	Бензин каталитического крекинга	35
3.	Олигомер пропилена	20
4.	Бензин коксования	30
5.	Присадка ММТ	0,03
6.	Антиокислительная присадка «Агидол-12»	0,15

Таблица 3.8 - Рецепттура бензиновой композиции № 5

№№	Наименование компонента	Процентное содержание (%)
1.	Прямогонный бензин	15
2.	Бензин каталитического крекинга	30
3.	Олигомер пропилена	25
4.	Бензин коксования	30
5.	Присадка ММТ	0,03
6.	Антиокислительная присадка «Агидол-12»	0,15

Таблица 3.9 - Качественная характеристика композиции № 1

№№	Наименование показателей	Фактически
1.	Фракционный состав	
	Температура начала кипения, °С	36
	10% перегоняется при температуре, °С	62
	50% перегоняется при температуре, °С	112
	Конец кипения, °С	188
	Остаток в колбе, %	1,1
	Остаток и потери, %	3,2
2.	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	62,0
3.	Испытание на медной пластинке	Выдерживает
4.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Таблица 3.10 - Качественная характеристика композиции № 2

№№	Наименование показателей	Фактически
1.	Фракционный состав	
	Температура начала кипения, °С	37,5
	10% перегоняется при температуре, °С	64
	50% перегоняется при температуре, °С	114
	Конец кипения, °С	190
	Остаток в колбе, %	1,15
	Остаток и потери, %	3,28
2.	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	61,5
3.	Испытание на медной пластинке	Выдерживает
4.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Таблица 3.11 - Качественная характеристика композиции № 3

№№	Наименование показателей	Фактически
1.	Фракционный состав	
	Температура начала кипения, °С	39
	10% перегоняется при температуре, °С	66
	50% перегоняется при температуре, °С	115,5
	Конец кипения, °С	191,5
	Остаток в колбе, %	1,2
	Остаток и потери, %	3,3

2.	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	60,0
3.	Испытание на медной пластинке	Выдерживает
4.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Таблица 3.12 - Качественная характеристика композиции № 4

№№	Наименование показателей	Фактически
1.	Фракционный состав	
	Температура начала кипения, °С	40,5
	10% перегоняется при температуре, °С	67,5
	50% перегоняется при температуре, °С	116
	Конец кипения, °С	192,5
	Остаток в колбе, %	1,25
	Остаток и потери, %	3,35
2.	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	59,5
3.	Испытание на медной пластинке	Выдерживает
4.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Таблица 3.13 - Качественная характеристика композиции № 5

№№	Наименование показателей	Фактически
1.	Фракционный состав	
	Температура начала кипения, °С	41
	10% перегоняется при температуре, °С	68
	50% перегоняется при температуре, °С	117
	Конец кипения, °С	193
	Остаток в колбе, %	1,3
	Остаток и потери, %	3,4
2.	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	59,0
3.	Испытание на медной пластинке	Выдерживает
4.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Таблица 3.14 - Результаты определения октанового числа бензиновой композиции № 1 по моторному методу

Топливо	Смесь с содержанием изооктана (%)	Отчет по детонометру			
		Полученные в опытах			Среднеарифметическое
		1	2	3	
Испытуемое	-	56	56	56	56
Эталон смеси № 1	76	59	61	60	60
Эталон смеси № 2	78	40	39	41	40

О.ч.м.м. = 76,4

Таблица 3.15 - Результаты определения октанового числа бензиновой композиции № 2 по моторному методу

Топливо	Смесь с содержанием изооктана (%)	Отчет по детонометру			
		Полученные в опытах			Среднеарифметическое
		1	2	3	
Испытуемое	-	56	56	56	56
Эталон смеси № 1	76	59	60	60	60
Эталон смеси № 2	78	42	43	41	42

О.ч.м.м. = 76,44

Таблица 3.16 - Результаты определения октанового числа бензиновой композиции № 3 по моторному методу

Топливо	Смесь с содержанием изооктана (%)	Отчет по детонометру			
		Полученные в опытах			Среднеарифметическое
		1	2	3	
Испытуемое	-	56	57	56	56
Эталон смеси № 1	76	60	61	59	60
Эталон смеси № 2	78	44	43	44	44

О.ч.м.м. = 76,5

Таблица 3.17 - Результаты определения октанового числа бензиновой композиции № 4 по моторному методу

Топливо	Смесь с содержанием изооктана (%)	Отчет по детонометру			
		Полученные в опытах			Среднеарифметическое
		1	2	3	
Испытуемое	-	57	55	56	56
Эталон смеси № 1	76	60	60	60	60
Эталон смеси № 2	78	46	45	44	45

О.ч.м.м. = 76,53

Таблица 3.18 - Результаты определения октанового числа бензиновой композиции № 5 по моторному методу

Топливо	Смесь с содержанием изооктана (%)	Отчет по детонометру			
		Полученные в опытах			Среднеарифметическое
		1	2	3	
Испытуемое	-	54	55	56	55
Эталон смеси № 1	76	60	59	61	60
Эталон смеси № 2	78	46	45	44	45

О.ч.м.м. = 76,66

Как видно из таблиц 3.9 - 3.13, результаты определения качества бензиновых композиций № 1-5 показывают их удовлетворительное соответствие с ТУ 38.001165-97, применяемыми в качестве топлива для двигателей с искровым зажиганием.

Анализ данных испытания на октановое число в таблицах 3.14 - 3.18 подтверждает, что олигомер полиэтилена, полученный из кубовой колонны олигомеризации С-205 при смешении его с бензином риформинга, прямогонным бензином и бензином коксования по разработанной нами рецептуре по композиции (№ 1-5), выдерживает требования бензина марки А-80 по ТУ 38.001165-97.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что олигомеры пропилена, полученные из кубового остатка колонны С-205, представляют собой димеры, тримеры, частично тетрамеры пропилена, состоящего из винилиденовых транс-винильных звеньев. С другой стороны, эти соединения можно назвать изоалкенами, которые состоят из изобутонов, изогексенов и немного тетраметилалкена.

На основании качественных характеристик бензиновых композиций, содержащих олигомеры пропилена (№ 1-5), их показателей октановых чисел, определенных моторным методом, можно рекомендовать олигомеры пропилена, полученные из кубового остатка колонны олигомеризации С-205, в качестве высокооктанового компонента при изготовлении товарного бензина.

### **3.1.1.3 Методика и описание экспериментов**

Олигомеры пропилена выделяли из гептанового раствора кубового остатка колонны С-205 выпариванием гептана на ротационном испарителе. ИК-спектры снимали на тонком слое 0,04 мм толщиной на приборе UR-20. Качественную характеристику бензиновых композиций определяли по методике для нефтепродуктов [222-225]. Октановое число бензиновых композиций определяли на приборе УИТ-85 по ГОСТ-511 93 [226].

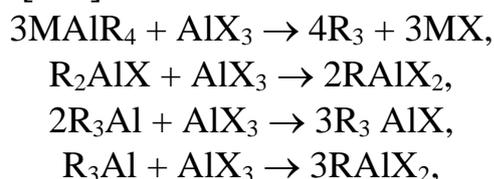
## **3.2 Утилизация шламового отхода катализаторов производства полиолефинов**

Проблема утилизации отходов особенно остро стоит перед химической и нефтехимической отраслями. Отметим, что химическая и нефтехимическая промышленность относятся к отраслям, заметно влияющим на загрязнение биосферы, поэтому к вопросу охраны природы на предприятиях данного профиля должно уделяться повышенное внимание, Практически для всех существующих химических и нефтехимических заводов характерно образование огромных количеств твердых, жидких и газообразных отходов. Эти отходы до сегодняшнего дня вывозятся за пределы заводов для сжигания или выбрасывают, тем самым

наносят вред окружающей среде. Вместе с тем выбрасываются ценные компоненты из-за отсутствия способа переработки.

Следовательно, исследование, разработка и внедрение эффективных способов утилизации отходов являются вопросом большой практической важности.

В промышленности полиэтилен и полипропилен получают [218-220] в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Наибольшее распространение получила система  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ . Катализаторный комплекс  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$  готовится путем смешения растворов диэтилалюминий хлорида и четыреххлористого титана в бензине. При этом четыреххлористый титан является товарным продуктом, а диэтилалюминий хлорид готовится на месте по следующей схеме реакций [227]:



где R – алкил или арил; X – хлор, бром, иод M – металл (натрий).

Эти реакции применимы также прямо к смеси  $\text{RAlX}_2$  и  $\text{R}_2\text{AlX}$ , получающейся при взаимодействии галоидного алкила с алюминием, в результате чего такая трудно разделяемая смесь превращается в индивидуальное вещество, становящаяся таким образом легко доступным.

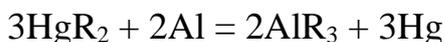


Одной из нерешенной проблемы производства полипропилена на Атырауском химическом заводе ТОО «Полипропилен» и в других производствах является шлам отхода производства – диэтилалюминий хлорида. По технологическому требованию компонент Циглер-Наттовского катализатора – диэтилалюминий хлорид, не должен превышать 8% [219]. В результате из-за несовершенства технологии синтеза образуется шламовый отход производства диэтилалюминий хлорида.

### 3.2.1 Синтез алюминийорганических соединений

Алюминийорганические соединения до последнего времени находили крайне ограниченное применение. Однако в связи с открытием каталитического эффекта триалкилалюминиевых соединений в смеси с соединениями некоторых других металлов в реакциях полимеризации олефинов интерес к исследованию процессов их превращения сильно возрос.

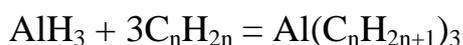
Почти во всех старых способах получения алюминийорганических соединений исходными веществами служат галогенпроизводные углеводородов. Даже в историческом синтезе Бактона и Одлинга, которые нагревали диалкилртуть с металлическим алюминием, показано:



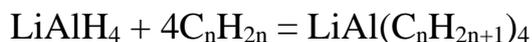
Использовались те же исходные материалы, поскольку алкилртутные соединения синтезируют из алкилгалогенидов.

Алкилалюминиевые соединения можно, синтезировать также из гриньяровских реагентов и хлористого алюминия [228]. Недостаток этого метода состоит в том, что он обычно приводит к получению весьма стабильных эфирных соединений триалкилалюминия, а не самого триалкилалюминия. Тем не менее можно синтезировать также и не содержащие эфиры соединения, если до реакции с галогенидом алюминия из раствора гриньяровского реагенты полностью удалить эфир. Это легче всего достигается добавлением раствора гриньяровского реагента по каплям к кипящему толуолу при хорошем перемешивании: для реакции используют затем полученную суспензию гриньяровского реагента в толуоле.

Соединение гидрида алюминия с тремя молекулами олефинов в соответствии с уравнением:

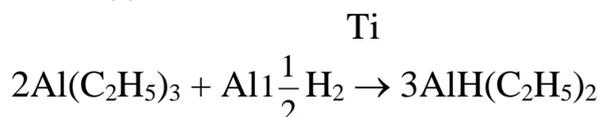


была открыта в 1949г. Циглером и Геллертом [229] вместе с аналогичной реакцией присоединения олефинов к алюмогидриду лития по уравнению



Тогда эти реакции были новыми и довольно неожиданными, поскольку ранее было описано, что алюмогидрид лития присоединяется к  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{N}$  и другим аналогичным группам, но только не к связям  $\text{C}=\text{C}$ . Оба гидрида обычно применяли в эфирных растворах в открытых сосудах: в таких условиях присоединения олефинов не происходит, поэтому реакционная способность этих гидридов по отношению к олефинам осталось незамеченной. В закрытых же сосудах или в отсутствие эфира подобные присоединения происходит очень легко.

Но практическая ценность этих реакций присоединения оказалась ограниченным, так как и гидрид алюминия, и алюмогидрид лития являются дорогими исходными веществами. Изучая реакции этого типа, Циглер и его сотрудники [230] открыли очень простой прямой метод синтеза алкилалюминия. Прямой синтез триэтилалюминия основан на реакциях проводимых последовательно одна за другой. Первая из них представляет одновременное взаимодействие мелкодисперсного активированного алюминия, триэтилалюминия и водорода, в результате чего образуется диэтилалюминийгидрид. Реакция эта протекает под каталитическим воздействием специально активированного титана при температуре  $110-120^\circ$  и давлении 25-30 атм.:



Вторая реакция взаимодействия полученного диэтилалюминийгидрида с этиленом, в результате чего этилен присоединяется к диэтилалюминийгидриду с образованием триэтилалюминия. Реакция протекает при температуре около 80°C и давлении 6-10° атм.



Непосредственное присоединение галоидных алкилов к металлическому алюминию [228], который можно сравнить с реакцией Гриньяра, если не считаться образованием так называемых "сесквихлоридов" метил- и этилалюминия, т.е. смесей  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  представляет собой очень удобный путь к алюминийорганическим соединениям. В производстве триэтилалюминия метод двухступенчатого синтеза через сесквихлорид состоит в получении сесквихлорида алюминия и последующем из него триэтилалюминия, т.е. из двух ступеней. При выработке диэтилалюминийхлорида только половина сесквихлорида перерабатывается в триэтилалюминий, который затем, взаимодействуя с остальной частью сесквихлорида, образует диэтилалюминийхлорид по следующей схеме реакции.



Эта же реакция также служит для превращения сесквихлоридов в диалкилалюминийхлоридов. Отличие последнего состоит во взаимодействии сесквихлорида с уменьшенным вдвое количеством металлического натрия.

При этом на одну молекулу сесквихлорида расходуется 1/2 молекулы натрия и дважды получается металлического алюминия и хлористого натрия, чем при производстве триэтилалюминия [277]. Другим вариантом получения диэтилалюминийхлорида является реакция взаимодействия эквимолекулярного количества сесквихлорида и триэтилалюминия [230].

### 3.2.2 Окисление триалкильных соединений алюминия

Из металлоорганических соединений третьей группы периодической системы элементов алюминийорганические соединения наиболее легко вступают в реакцию с кислородом. Окисление триалкилалюминиевых соединений кислородом, также как и в случае окисления органических соединений ряда других металлов, протекает через промежуточную стадию образования соответствующих алюминийорганических перекисей. Эти перекиси, в свою очередь, легко взаимодействуют с еще неокислившимся алюминийорганическим соединением с образованием соответствующих алколюлятов алюминия [231].

Установлено, что скорость последовательного окисления алкильных групп в триалкилалюминий кислородом сильно различается. Окисление триалкилалюминия кислородом при 0°C в растворе углеводородов до алкилоксиалюминия - и до диалкилоксиалюминия протекает очень быстро, в то

время как его окисление до триалкилоксиалюминия при тех же условиях идет медленно и для полного завершения реакции требуется более часа времени [229].

Известно окисление триэтилалюминия кислородом [227], которое проводилось сухим воздухом в н-гептане при различной начальной концентрации металлоорганического соединения в широкой области изменения температуры (от  $-76^{\circ}$  до  $25^{\circ}\text{C}$ ). При  $25^{\circ}\text{C}$  триэтилалюминий в н-гептане окисляется сухим воздухом так, что образование алюминийорганической перекиси совсем не удается заметить. Полученная при окислении триэтилалюминия кислородом металлоорганическая перекись весьма неустойчива и даже в сильно разбавленном растворе (около 3%) углеводородов при комнатной температуре очень быстро разлагается, скорость ее разложения при  $0^{\circ}\text{C}$  приблизительно в 25 раз выше, чем при  $-75^{\circ}\text{C}$ , а при комнатной температуре эта реакция протекает почти мгновенно.

Механизм окисления триалкилалюминия показан в работах [227-229]. Первичной стадией этой реакции является образование алюминийорганической перекиси:  $\text{R}_3\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{AlOOR}$

Далее возможны следующие стадии:



Этими реакциями не исчерпываются все стадии превращения алюминийорганических соединений при их окислении кислородом. Роль тех или иных стадий при окислении триалкилалюминия кислородом может сильно изменяться в зависимости от условий проведения опытов.

Высокая склонность алюминийорганических соединений к окислению их кислородом или воздухом позволяет использовать эту реакцию для синтеза спиртов. В зависимости от природы алюминийорганических соединений окисление проводят при различной температуре.

В работе [230] реакционная способность алюминийорганических соединений в самых общих чертах охарактеризована следующим образом: Наивысшая реакционная способность наблюдается тогда, когда все три валентности связаны только углеродом или водородом. Если же одна или две валентности алюминия связаны с какими-либо иными атомами, реакционная способность значительно уменьшается. В соответствии с правилом существует определения группа реакции, которая (в не слишком жестких условиях) возможна лишь в случае триалкилалюминия, но не для соединений типа  $\text{AlR}_2\text{X}$  или  $\text{AlRX}_2$ . Такие реакции, поскольку общее число связей Al-C и Al-H в них не изменяется, могут осуществляться также и с  $\text{AlR}_2\text{X}$  (за исключением  $\text{X}=\text{NR}_2$ ) если в качестве катализатора присутствует некоторое количество триалкилалюминия. Этот катализ обусловлен обменом алкильных групп, реакция идет только с триалкилалюминием, а все изменения передаются молекуле  $\text{AlR}_2\text{X}$  посредством обмена алкилов. Такого рода катализ невозможен для соединений типа  $\text{RAlX}_2$ , так как небольшое количество добавленного к ним  $\text{R}_3\text{Al}$  сразу переходит в  $\text{R}_2\text{AlX}$ , а основное количество  $\text{AlR}_3$  превращает весь имеющийся  $\text{RAlX}_2$  в  $\text{R}_2\text{AlX}$ . Резкая

разница в реакционной способности  $R_3Al$  и  $R_2AlX$  лишней раз указывает на то, что в обычных условиях  $R_2AlX$  не может в сколько-нибудь заметных количествах подвергаться диспропорционированию.

Выходы спиртов после гидролиза продуктов окисления в большинстве случаев высокие, а при окислении первичных триалкилалюминиевых соединений с кислородом или воздухом они достигают даже 99%.

### **3.2.3 Гашение и переработка шламового отхода производства диэтилалюминийхлорида Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен»**

Необходимость осуществления мероприятий по рациональному использованию отходов вызвана экономическими и экологическими задачами, т.к. сбрасываемые отходы, содержат ценные компоненты, которые могли бы использоваться в виде сырья или продуктов после их выделения и соответствующей переработки, а также уменьшения масштабов загрязнения окружающей среды. Однако практическое осуществление утилизации наталкивается на ряд трудностей: отсутствие достоверной информации о количественных и качественных характеристиках образующихся отходов, отсутствие системы организационных мер по поиску возможных потребителей, многокомпонентность, частые изменения количества и состава шлама.

Нами проведено исследование с целью разработки эффективного способа гашения шламов производства диэтилалюминийхлорида Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен».

В литературе [232-234] указано, что шламовым отходам диэтилалюминийхлорида присваивается общая формула  $NaAl(C_2H_5)Cl_3Br$ . Этими же авторами предложены [232] использование шламового отхода диэтилалюминийхлорида для систики тузлучного раствора, при котором гораздо больше увеличивается отход производства. При другом способе [233] шлам отхода производства диэтилалюминийхлорида предлагается для получения водорода. Однако недостатком этого способа является то, что шламовый отход не полностью перерабатывается.

В своих исследованиях мы установили возможное содержание Na, Al и составы различно замещенных алкилалюминийгалогенидов  $R_3Al$ ,  $R_2AlCl$ ,  $AlCl_2$  в комплексе и характерную реакцию для триалкилалюминия [227-231], приемлемых для шламовых отходов производства диэтилалюминийхлорида.

#### **3.2.3.1 Окисление шламового отхода диэтилалюминийхлорида**

Шламовый отход производства диэтилалюминийхлорида, полученный из цеха № 8 Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен» и представляющий собой пелевидный самовозгорающий в воздухе твердый осадок общей формулы  $NaAl(C_2H_5)Cl_3Br$ , окислялся воздухом. Можно допустить, что реакция идет по следующей схеме:





Гептан

Октан

Нонан

Реакцию окисления шлама воздухом проводили в среде растворителя (гептане, октане, нонане или бензине) при температуре  $20^\circ + 40^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов при интенсивном перемешивании. Скорость подачи воздуха варьировалась в пределах  $0,8 \div 18 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Воздух пропускали до тех пор, пока не прекратится повышение температуры в реакционной среде и не понизится до начальной.

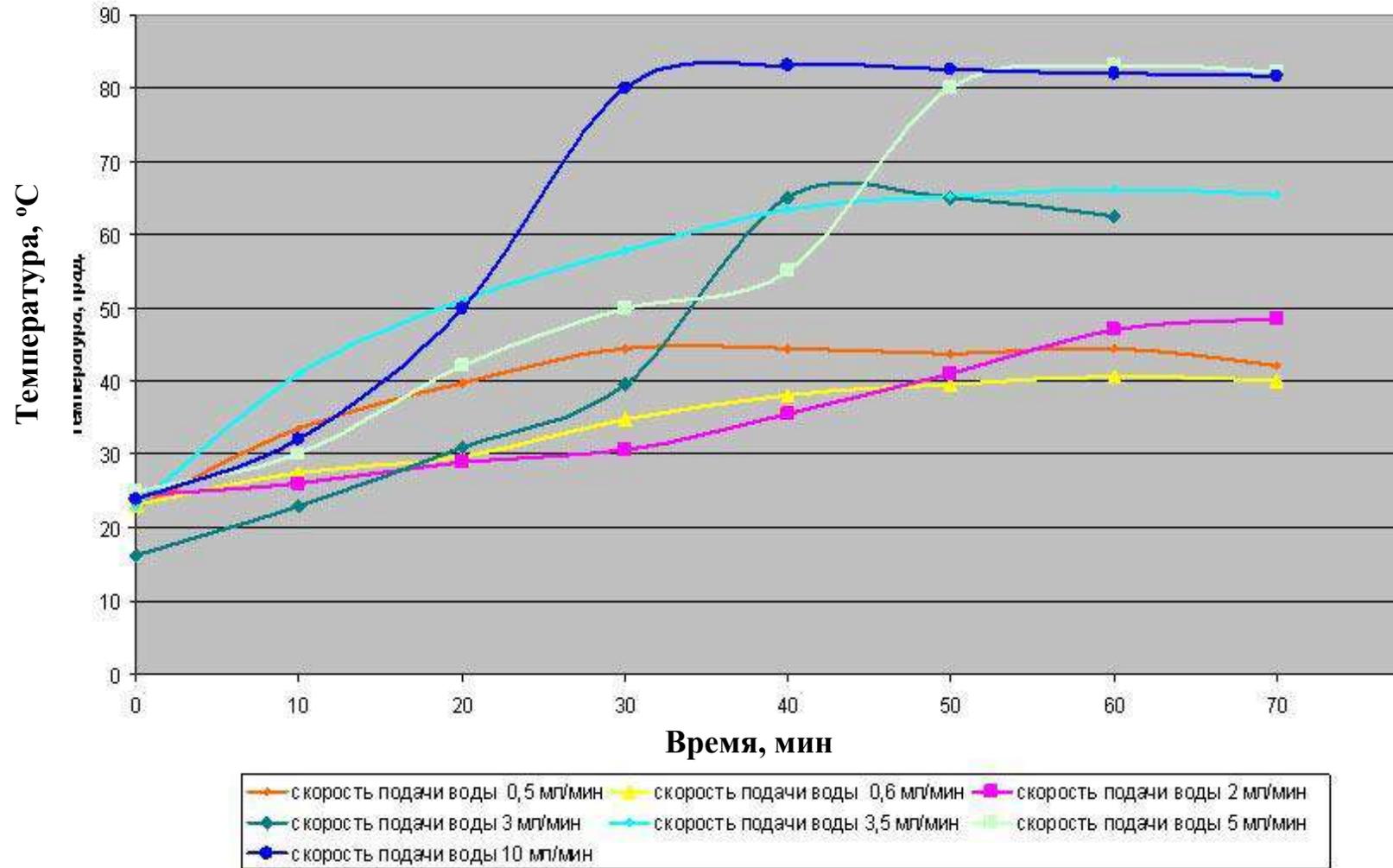
Изменение температуры при окислении шламового раствора от продолжительности реакции и от скорости отдачи воздуха представлено в таблице 3.19 и на рисунке 3.1. Результаты экспериментальных данных показывают, что окисление шлама при различных скоростях подачи воздуха идет неравномерно, в случае при подаче воздуха 6 и  $18 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . окисление протекает быстро, при скорости подачи воздуха  $5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . – умеренно, а в случае  $0,8\text{-}2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . процесс окисления протекает медленно, нет необходимости опасаться образования алюминийорганических соединений перекисей. Так как они разлагаются при  $0^\circ\text{C}$  и образуется и обнаружено при окислении триэтилалюминия только в минусовой температуре.

На наш взгляд оптимальным условием окисления шлама является, реакция при скорости подачи воздуха при  $2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , Необходимо учитывать, что состав шлама меняется при получении из разных партий, а также при скорости подачи воздуха 6 и  $16 \text{ дм}^3$  возможно потери растворителя. Для сравнения необходимо брать скорости окисления шлама с воздухом и кислородом. Нами проведено окисление шлама с кислородом при скорости подачи кислорода  $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

Как видно, из рисунка 3.2 и таблицы 3.20 реакция окисления шлама с кислородом закачивалась за 40 минут. Несмотря на быстрое прохождение реакции за короткий срок, мы предпочитаем, что лучшим способом является окисление шлама с воздухом, так как при работе с кислородом больше скорости неконтролируемых ситуаций, возгорание и т.п.

**Таблица 3.19 – Зависимость температуры гептановой смеси шлама ДЭФХ от скорости подачи воздуха и продолжительности окисления**

Скорость подачи воздуха, дм <sup>3</sup> /мин	0,8	Время, мин.	0	7	14	21	28	35	42	49	56				
		Температура, °С	22	22,3	22,35	22,4	22,5	22,6	22,6	22,6	22,2				
	2	Время, мин.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
		Температура, °С	21,35	22,1	22,2	22,3	22,5	22,6	22,7	22,9	23,0	23,0	23,0	23,0	22,8
	5	Время, мин.	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50		
		Температура, °С	22,2	22,5	22,6	24,2	24,8	25,3	25,6	25,8	25,8	22,6	25,4		
	6	Время, мин.	0	1	2	3	4	5	6						
		Температура, °С	29,0	29,7	30,5	30,7	30,4	30,2	30						
	18	Время, мин.	0	3	6	9	12	15	18						
		Температура, °С	25,0	29,5	29,5	29,3	29,1	28,6	28,0						



**Рисунок 3.1 – Зависимость температуры гептановой смеси шлама ДЭАХ от скорости подачи воздуха и продолжительности окисления**

**Таблица 3.20 – Изменение температуры гептанового раствора шлама ФЭФХ при окисление его кислородом**

Скорость подачи кислорода дм <sup>3</sup> /мин.	Время, мин.	0	2	4	6	8	10	12	14
	Температура а. °С	23,1	23,2	23,25	23,3	23,3	23,4	23,4	23,4
	Время, мин.	16	18	20	22	24	26	28	30
	Температура а. °С	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,6	23,9	
	Время, мин.	32	34	36	38	40	42	44	46
	Температура а. °С	24,0	24,1	24,2	24,2	24,1	24,0	24,0	23,6

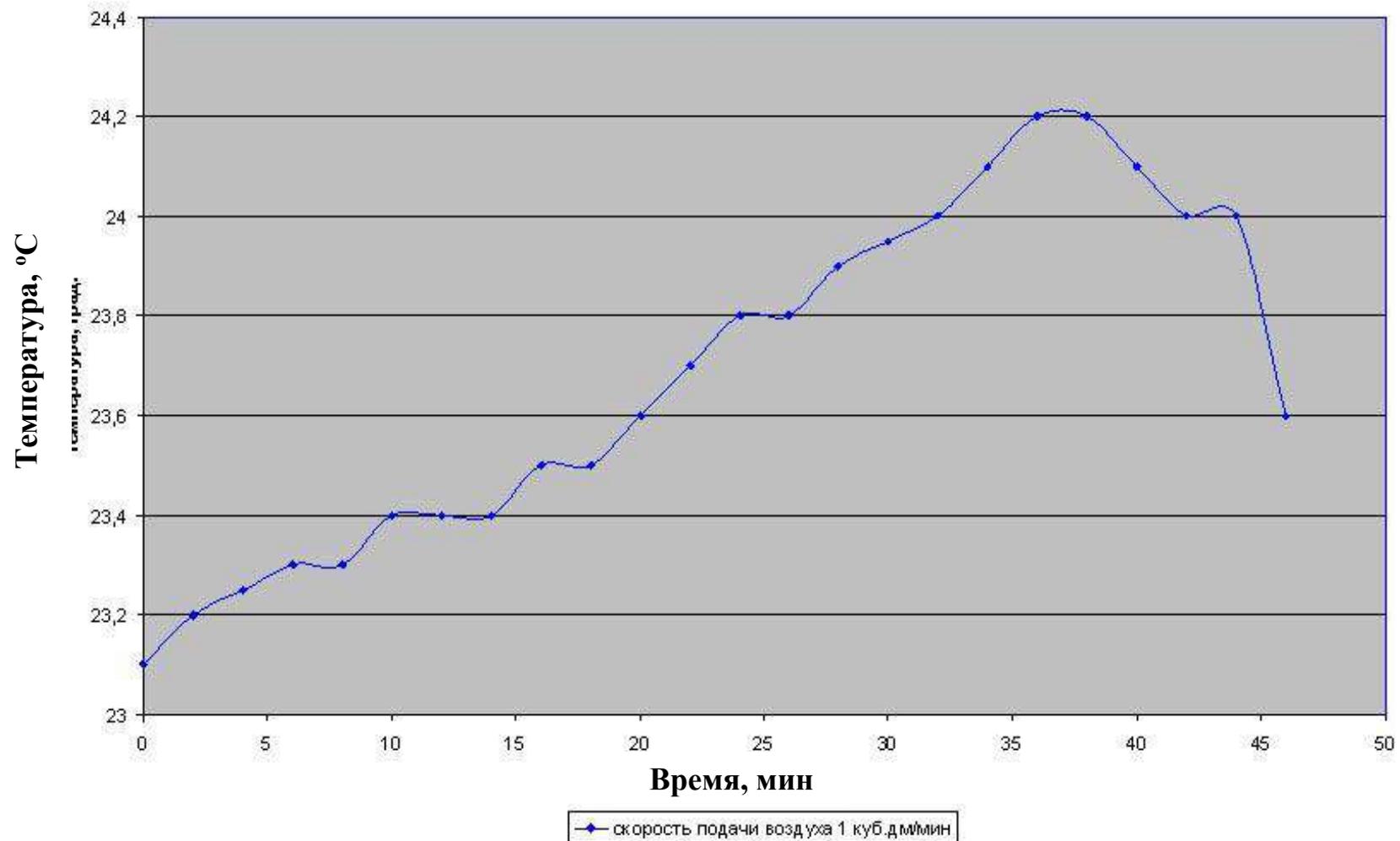
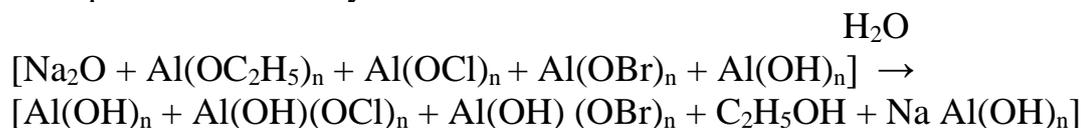


Рисунок 3.2 – Зависимость температуры от продолжительности подачи кислорода при скорости 1дм<sup>3</sup>/мин

### 3.2.3.2 Гидролиз продуктов окисления шлама

Полученная смесь продуктов окисления шлама в растворе в гептане обрабатывали дистиллированной водой, при этом температура реакционной среды поднималась до 50-60<sup>0</sup>С. Реакция гидролиза продуктов окисления шлама вероятно проходит по следующей схеме:



Процесс гидролиза продуктов окисления шлама проводили следующим образом: к раствору, полученному после окисления (шлам в количестве 100г) при интенсивном перемешивании медленно по каплям прибавляли воды. Скорость подачи воды варьировалась в пределах 0,5-10 мл/мин. При этом температура внутри колбы возрастало до 60<sup>0</sup>С, затем постепенно падала до комнатной, при этом было израсходовано 40 мл (0,04 л) воды. Изменения температуры от продолжительности подачи воды и в разном объеме показаны в таблице 3.21 и на рис. 3.3..

Как видно из таблицы 3.21 и рис. 3.3 оптимальная скорость подачи воды при гидролизе продуктов окисления шлама является от 0,6-2 мл/мин.

### 3.2.3.3 Переработка продуктов гидролиза шлама. Выщелачивание.

Водный раствор продуктов гидролиза после отделения от гептанового слоя имеет кислую реакцию, т.е. рН 4,1. После упаривания воды из водного раствора продуктов гидролиза шлама выделены воскообразный продукт, который при хранении в атмосфере воздуха желтеет, что указывает на содержания галогена (хлора) и на галогениды металла.

Конечно, такой продукт хотя не взрывоопасен и не самовоспламеняем, но не полностью утилизирован до безвредной формы или состояния. Так как из-за неустойчивой формы образовавшихся типов галогенидов  $\text{Al}(\text{OCl})_n$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HOAl}(\text{OCl})_n$  и т.п. явно видно выделение большого количество хлористого водорода, возможно и присутствие хлора.

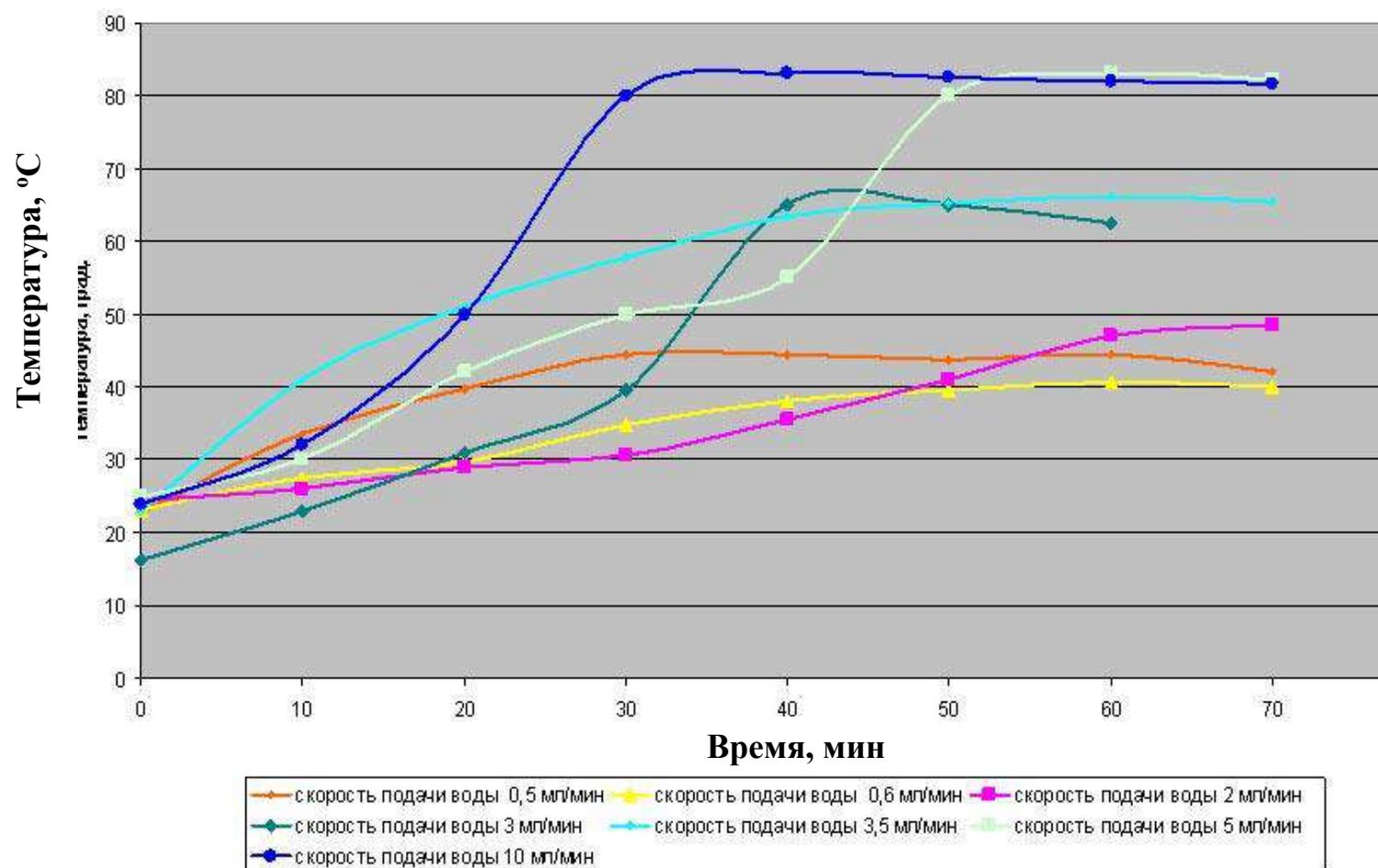
Таким образом, после гашения шламового отхода этилалюминийхлорида путём окисления воздухом и гидролиза водой образуются кислый водный раствор и нерастворимый в воде твердый остаток.

По данным спектрального анализа твердый остаток содержит свыше 20% Al, 0,1Na, 0,015Fe, который можно предполагать, что во первых это окись алюминия, а во вторых, вероятно, это алюминий, экранированный оксидом алюминия.

Так как предполагаемая окись алюминия не растворялась в воде, мы изучали его растворимость в 20%-ном растворе гидроксида натрия.

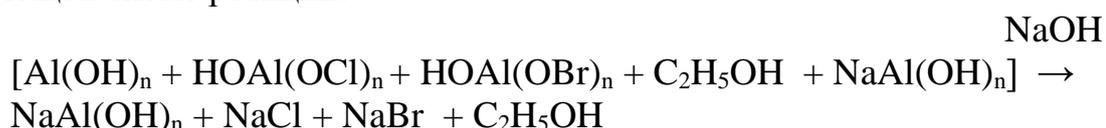
**Таблица 3.21 – Изменение температуры раствора продуктов окисления от скорости подачи воды и продолжительности гидролиза**

Скорость подачи воды, мл/мин.	0,5	Время, мин.	0	10	20	30	40	50	60	70		
		Температура, °С	22,8	33,5	39,8	44,5	44,5	43,8	44,4	42,1		
	0,6	Время, мин.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	85
		Температура, °С	23,2	27,5	29,7	34,8	38,0	39,5	40,6	40,1	41,4	36,2
	2	Время, мин.	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
		Температура, °С	24,5	26,0	29,0	30,6	35,5	41,0	47,0	48,5	51,0	48,0
	3	Время, мин.	0	1	3	6	11	16	20			
		Температура, °С	16,3	23,0	31,0	39,5	65,0	30,2	30			
	3,5	Время, мин.	0	2	4	6	8	10	12	14		
		Температура, °С	22,9	41,0	51,0	57,8	63,4	65,3	66,1	65,4		
	5	Время, мин.	0	1	2	4	5	6	7	8	9	
		Температура, °С	25,0	30,0	42,0	50,0	55,0	80,0	83,0	82,2	81,0	
	10	Время, мин.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
		Температура, °С	23,9	32,0	50,0	80,0	83,0	83,0	82,5	82,0	81,6	



**Рисунок 3.3 – Изменение температуры раствора продуктов окисления от скорости подачи воды и продолжительности гидролиза**

Выщелачивание водного раствора продуктов гидролиза с рН 4,1 проводили с помощью 20%-ного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре. Студенистый комплексный соль алюмината натрия образуется до определенного количества раствора гидроксида натрия, а в избытке щелочи она заново растворяется. Из-за того, что состав шлама изменяться с партией на партию, образование комплекса определяли в каждом случае отдельно визуально, т.е. щелочь нужно прикапывать до образования однородной студенистой массы. Реакцию образования комплексной соли алюмината натрия можно представить по следующей схеме реакции:



Студенистый комплексной соль алюмината натрия отфильтровали через плотного фильтра, после сушки получили белый порошок.

Затем определили растворимость комплексной соли алюмината натрия в воде в различных концентрациях, а также определили рН среды.

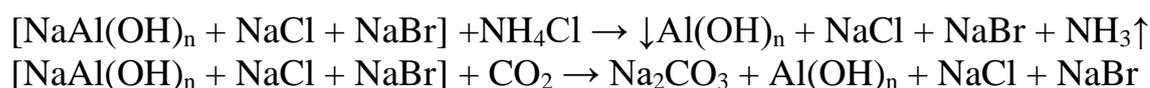
В таблице 3.22 представлены различные концентрации комплексной соли алюмината натрия в воде и рН среды.

**Таблица 3.2.2 - Различные концентрации комплексной соли алюмината натрия в воде и его рН среда**

№	Концентрация комплексной соли алюмината натрия, в %	рН
1	2	6.15
2	5	6,3
3	10	6,25
4	20	6,66
5	30	6,8

В результате нами экспериментально определена растворимость комплексной соли алюмината натрия в воде, которая равна 42,8г в 100 мл.

Затем из комплексной соли алюмината натрия простым известным способом выделяли  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по следующей схеме реакции:



По результатам проведенных исследований нами заявлен и получен патент РК [194] на способ переработки шламов производства диэтилалюминий- хлорида.

Таким образом, нами предложен и защищен патентом РК способ гашения и переработки шламового отхода производства диэтилалюминийхлорида, который является отходом важного катализатора для получения полиолефина.

Полипропилена получается в следующих условиях: отход производства диэтилалюминийхлорида возможно гасить путем окисления воздухом под парафиновых углеводородов, такие как гептан, октан, нонан со скоростью подачи воздуха 0,8-2 дм<sup>3</sup>/мин. Гидролиз продуктов окисления шламового отхода диэтилалюминийхлорида с водой при скорости подачи 0,6-2 мл/мин. А из продуктов гидролиза простыми способами переработки можно выделять безвредное, даже практически полезные вещества, такие как Al(OH)<sub>n</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## **Методика и описание экспериментов**

### **Окисление шламов**

**Опыт № 1** - В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную мехмешалкой, термометром, газовходными и газоотводными трубками (газовходная трубка доходит до дна колбы), заливают 1,5 л нонана и вносят 569 г шлама.

При интенсивном перемешивании при 10°C через газовходную трубку пропускают воздух из баллона со скоростью 6 дм<sup>3</sup>/мин. При этом температура внутри колбы постепенно поднимается до 38—40°C, а затем начинает падать. Воздух пропускают до понижения температуры до 25°C. После прекращения подачи воздуха при перемешивании добавляют 600 мл дистиллированной воды в течение 30 мин. При этом температура внутри колбы возрастает до 48—50°C, затем постепенно падает до 25°C. Полученную смесь разбавляют 3,5 л. дистиллированной воды в плоскодонной колбе. Смесь нонана и продуктов окисления шлама разделяют в делительной воронке. Нонан перегоняют и получают 1435 мл. нонана с т., кип. 150,7°C.

Водный раствор продукта окисления фильтруют через фильтр Шотта и, получают 4050 мл водного раствора продукта окисления шлама и 17 г нерастворимого в воде твердого остатка продукта окисления шлама.

**Опыт № 2** - В условиях опыта №1 окисление проводят под октаном. Из 50 г шлама, 200 мл. октана и 360 мл. воды получают 185 мл. октана с т. кип. 124,7°C, 1,49 г. твердого остатка продукта окисления шлама, 350 мл. водного раствора продукта окисления шлама.

**Опыт № 3** - В условиях опыта № 1 окисление проводят под гептаном. Из 100 г. шлама, 400 мл. гептана и 720 мл. воды получают 380 мл гептана с т., кип. 98,4°C, 2,9 г. твердого остатка продукта окисления шлама и 695 мл. раствора продукта окисления шлама.

### **Получение гидроксида алюминия, хлоридов щелочных металлов из водного раствора окисления шлама**

**Опыт № 4** - В стакан помещают 100 мл водного раствора продукта окисления шлама, добавляют 52 мл. 20%-ного раствора гидроксида калия. В смесь вводят 10,4 г. хлорида аммония и нагревают до исчезновения запаха аммиака. Белые хлопья гидроксида алюминия разбавляют 400 мл дистиллированной воды и

фильтруют через фильтр Шотта. Студенистый гидроксид алюминия сушат в сушильном шкафу 1 ч при 120— 150°C и получают 7,49 г белого порошка гидроокиси алюминия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  - 64,8 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,9 мас.%. Водный раствор после фильтрации гидроксида выпаривают и получают 18,61 г белых кристаллов хлоридов щелочных металлов среднего состава, мас.%:  $Na^+$  6,75,  $K^+$  43,32,  $Cl^-$  49,84.

**Опыт № 5** - В условиях опыта № 4 из 100 мл. водного раствора продукта окисления шлама, 48 мл. 20%-ного раствора гидроксида натрия и 12,9 г. хлорида аммония получают 67,49 г. белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  64,9 мас.%. Потеря массы при прокаливании до, 500°C 34,7 мас.%. При этом получают 18,61 г. бесцветных кристаллов хлорида натрия среднего состава, мас.%:  $Na^+$  39,31,  $Cl^-$  60,67.

### **Получение гидроксида алюминия, хлоридов щелочных металлов из твердого остатка продукта окисления шлама**

**Опыт № 6** - В стакан вносят 3 г. твердого остатка продукта окисления шлама и добавляют 3,95 мл. 20%-ного раствора гидроксида калия. К полученному раствору добавляют 2,4 г хлорида аммония и кипятят до исчезновения запаха аммиака. Белые хлопья гидроксида алюминия разбавляют 100мл. дистиллированной воды и фильтруют через фильтр Шотта. Студенистый гидроксид алюминия сушат в сушильном шкафу 1 ч при 120— 150<sup>0</sup> С и получают 5,19 г. белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%.  
При выпаривании водного раствора от фильтрации гидроксида алюминия получают 4,11 г. кристаллов хлоридов щелочных металлов среднего состава, мас.%:  $Na^+$  6,52,  $K^+$  43,65,  $Cl^-$  49,80.

**Опыт № 7** - В условиях опыта № 6 из 2 г. твердого остатка продукта, окисления шлама, 17,3 мл. 20%-ного раствора гидроокиси натрия и 4,8 г. хлорида аммония получают 3,46 г. белого порошка гидроксида алюминия и бесцветные кристаллы хлорида натрия.

Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%. Средний состав хлорида натрия, мас.%:  $Na^+$  39,30,  $Cl^-$  60,68.

### **Получение гидроксида алюминия и карбонатов калия и натрия из водного раствора продуктов окисления шлама**

**Опыт № 8** - В стакан емкостью 2 л. заливают 100 мл. водного раствора продукта окисления шлама и добавляют 56 мл. 20%-ного раствора гидроксида калия. Образовавшийся прозрачный раствор разбавляют 1,5 л. дистиллированной воды. На дно стакана опускают барботер, представляющий собой изогнутую спиралью стеклянную трубку, на верхней стороне которой имеются отверстия. Через трубку, барботера пропускают углекислый газ (предварительно

прошедший через промывную склянку с водой) из аппарата Киппа. Углекислый газ пропускают до изменения среды до рН 10. Образовавшийся осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и промывают три раза горячей дистиллированной водой по 50 мл. Промытый осадок гидроксида алюминия высушивают в сушильном шкафу 1 ч при 100—150° С и получают 7,94 г. белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  - 64,9 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500 °С - 34,7 мас.%.

При выпаривании водного раствора от фильтрации гидроксида алюминия получают бесцветные кристаллы 15,9 г. карбоната калия среднего состава, масс.% :  $K^+$  54,77,  $Na^+$  0,88,  $Cl^-$  6,47,  $CO_3^{2-}$  37,77.

**Опыт № 9** - В условиях опыта № 8 из 100 мл. водного раствора продукта окисления шлама, 45 мл. 20%-ного раствора гидроксида натрия и 1,5 л. дистиллированной воды при пропускании углекислого газа до изменения среды до рН 10 получают 8,9 г. белого порошка гидроксида алюминия и 18,8 г. бесцветных кристаллов карбоната натрия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  64,8 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°С 34,9 мас.%. Средний состав карбоната натрия, мас.%:  $Na^+$  41,68,  $Cl^-$  22,08,  $CO_3^{2-}$  235,69.

#### **Получение гидроксида алюминия и карбонатов калия и натрия из твердого остатка окисления шлама**

**Опыт № 10** - В стакан емкостью 1 л вносят 3 г твердого остатка продукта окисления шлама и добавляют 3,95 мл 20% -ного раствора гидроксида калия. Полученный прозрачный раствор разбавляют 800 мл дистиллированной водой. На дно стакана опускают барботер и пропускают углекислый газ до изменения среды до рН 10. Образовавшийся осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и промывают три раза горячей дистиллированной водой по 50 мл. Промытый осадок гидроксида алюминия высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при 100-150°С и получают 5,19 г белого порошка гидроксида алюминия.

Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°С 34,7 мас.%. При выпаривании водного раствора от фильтрации гидроксида алюминия получают 2,19 г бесцветных кристаллов карбоната калия среднего состава, масс.%:  $K^+$  54,70,  $Na^+$  0,9,  $Cl^-$  6,5,  $CO_3^{2-}$  37,75.

**Опыт № 11** - В условиях опыта 10 из 2 г. твердого остатка продукта окисления, 17,3 мл. 20%-ного раствора гидроксида натрия и 800 мл дистиллированной воды при пропускании углекислого газа до изменения среды до рН 10 получают 3,44 г. гидроксида алюминия и 7,25 г. бесцветных кристаллов карбоната натрия. Содержание алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$  65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°С 34,7 мас.%. Средний состав карбоната натрия, мас.%: ,  $Na^+$  41,62,  $Cl^-$  22,13,  $CO_3^{2-}$  35,70.

### 3.3 Получение ингибиторов кислотной коррозии

В последние 20-30 лет в связи с бурным развитием техники и, следовательно, повышением нагрузок (температуры, механических нагрузок, агрессивных сред и др.) коррозия стала национальной проблемой всех промышленно развитых стран. В СНГ ежегодные прямые убытки от коррозии сопоставимы с вложением этих государств и наиболее крупные отрасли народного хозяйства. Размеры косвенных убытков значительно выше. Наряду с прямыми и косвенными убытками практически всегда имеются не поддающиеся экономической оценке последствия коррозии: загрязнение окружающей среды (в результате утечки газов, нефтепродуктов, сточных вод и т.д.) аварийные ситуации промышленности и на транспорте, обеднение природных ресурсов, понижение плодородия почв и др.

Казахстан как нефтегазодобывающее государство с огромными запасами нефти с каждым годом увеличивает добычу нефти и газа. Нефть и нефтепродукты являются агрессивными средами, вызывают коррозию металла. Для предотвращения коррозии металлов используют специальные химические реагенты-ингибиторы коррозии.

Высокий уровень потерь от коррозии характерен также и для нефтяной промышленности всех стран. Так, например, потери от коррозии в нефтяной промышленности США составляют 3492,3 млн. долларов в год, Англии-440 млн/год, Японии-293 млн. в год [236].

Ингибиторы коррозии - одно из наиболее экономичных средств защиты металлов. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса. Исследование механизма ингибирующего действия различных веществ и разработке на этой основе новых ингибиторов позволяет расширить ассортимент ингибирующих добавок, найти среди них наиболее эффективные, технологии в производстве. Это в конечном счете, будет способствовать более полному удовлетворению потребностей различных отраслей народного хозяйства в ингибиторах.

Вопрос о повышении эффективности защиты металлов от коррозии с помощью ингибиторов возник одновременно с их промышленным применением. Уже первая в СССР монография И. Н. Путиловой, С. А. Балезина и В. П. Баранника [237] посвященная ингибиторам, ставила и в определенной мере решала вопросы повышения эффективности ингибиторной защиты. В справочнике по ингибиторам коррозии [238] описано около двух тысяч ингибиторов, в том числе многочисленные смеси и комбинации веществ с повышенной эффективностью в кислых средах.

Процесс поиска веществ, обладающих свойствами ингибиторов, интенсивно продолжается во многих странах. Об этом свидетельствует анализ патентной литературы. Так, например, только за 1976—1978 гг. в США выдано более 300 патентов на ингибиторы коррозии, которые защищают почти три тысячи процессов по использованию ингибирующих составов и смесей [239]. Примерно

одна треть из этих разработок посвящена ингибиторам для защиты металлов от коррозии в кислых средах.

### 3.3.1 Получение диалкилаламинопроизводных этилциклогексена и 2,2-диметил -4-этинил - $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона как ингибиторы коррозии стали в кислой среде

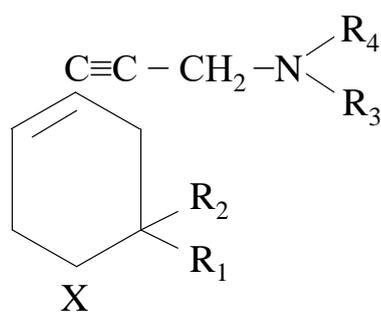
Азотсодержащие соединения, проявляющие свойства ингибиторов кислотной коррозии, — это алифатические, ароматические, нафтоновые и гетероциклические амины, амиды, хинолины и др. Значительная часть промышленных ингибиторов — органические азотсодержащие ПАВ. Наиболее исследованы в виде индивидуальных веществ анилин, пиридин, хинолин и их производные.

Органические амины обладают довольно сильными основными свойствами. Поэтому в растворах минеральных кислот они практически полностью протонируются, образуя положительно заряженные катионные соединения



В работах [240-242] приведены сведения об адсорбции пиридиновых и анилиновых производных на ртути из растворов серной и соляной кислот. Характер электрокапиллярных кривых (ЭКК) показывает, что эти ПАВ адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности металла. Максимум ЭКК смещен в сторону положительных значений потенциала. Все это подтверждает вывод о том, что органические амины являются ПАВ катионного типа и при адсорбции создают  $\psi_1$ - потенциал положительного знака. Из ЭКК следует также вывод о возможности некоторой адсорбции пиридиновых и анилиновых производных и на положительно заряженной поверхности.

Несмотря на присутствие многочисленных азотсодержащих ингибиторов коррозии [236-242] до проведения нашего исследования не было известно соединение содержащее в молекуле кроме аминной группы, циклические и гетероциклические ацетиленовые группы. Мы предполагали, что дополнительное содержание в молекуле этих дополнительных функциональных групп усиливает ингибирующие свойства аминокоррозионных соединений при кислотной коррозии металлов. Нами синтезировано ранее неизвестное органическое соединение — диалкилаламинопроизводные этилциклогексена и 2,2 – диметил – 4- этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона общей формулы (I) путем нагревания смеси этилциклогексена или 2,2 – диметил – 4- этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона с диалкиламином и параформа в среде диоксона в присутствии однохлористой меди при 75-80<sup>0</sup>С в течение 2,5 – 3 часа и мольном соотношении циклонин: диалкиламин: параформ 1:1:1.



(I)

Где,  $x = \text{CH}_2$  или  $0$ , причем  $x = \text{CH}_2$  при  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ;  $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  
 $X = 0$  при  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$   $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;

Полученные диалкиламинопроизводные этинилциклогексена и 2,2 – диметил – 4 – этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона были испытаны в качестве ингибиторов коррозии стали СТ-3 в кислой среде. Результаты испытаний проведены в течение 48 часов в бн растворе серной кислоты при  $25^\circ\text{C}$  представлены в таблице 3.23. Для сравнения в таблице приведены данные промышленного ингибитора ИФХАН газ.

**Таблица 3.23 – Результаты испытания ингибирующих свойств диалкиламинопроизводных этинилциклогексена и 2,2 – диметил – 4 – этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона**

№№	Ингибиторы	Концентрация ингибиторы, г/л	$C_o$ г/м <sup>2</sup> , час	$C_k$ г/м <sup>2</sup> , час	Z%	Y
1.	Известное	1,0	28,37215	0,86239	96	32,8
2.	2,2 – диметил – 4(3-диэтиламинопропин – 1 - ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона	1,0	28,37215	0,41979	98	67,6
3.	2,2 – диметил -4(3-диметиламинопропин – 1 - ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона	1,0	28,37215	0,43489	98	65,2
4.	[3-диэтиламинопропин – 1 - ил] циклогексен – 1	1,0	28,37215	0,29257	98,9	96,9
5.	[3-диметиламинопропин – 1 - ил] циклогексен – 1	1,0	28,37215	0,27261	99	104

$C_o$  – скорость коррозии без ингибитора;

$C_k$  – скорость коррозии с ингибитором;

Z – степень защиты, характеризующей полноту подавления коррозии;

Y – ингибиторный эффект, показывающий во сколько раз ингибитор замедляет скорость коррозии.

Как видно из таблицы 3.23 синтезированные нами новые соединения более эффективно защищают от кислотной коррозии стали, чем известный ингибитор коррозии. Вероятно это связано, как мы предполагали усилением ингибирующим эффектом аминокислотным соединением, при содержании в молекуле ацетиленовых групп. Свойства этих новых соединений, как ингибиторы кислотной коррозии нами защищены [235] авторским свидетельством СССР.

### 3.3.2 Получение ингибитора кислотной коррозии из отходов производства 2 – этилгексанола

Одним из отходов химического производства, который требует утилизации, являются альдегид содержащие отходы производства 2 –этилгексанола, состоящего из следующего состава, масс.%

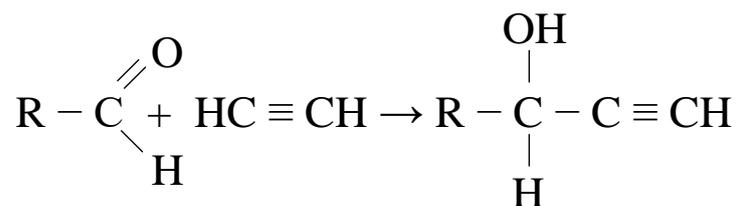
2- этилбутеналь	2,32
Кротоновый альдегид	0,15
2-бутеналь	8,25
2-этилгексеналь	12,77
2-этилгексаналь	34,36
2-этилгексанол	16,0
Бутанол	12,77
Остаток	остальное

В то же время известно, что непредельные соединения являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии [237,238,240,243]. Их защитное действие значительно выше, чем у аналогов, не имеющих кратных связей. Наличие кратных связей с подвижными  $\pi$ -электронами обуславливает высокие адсорбционные и защитные свойства ацетиленовых соединений. Этиленовые соединения менее эффективны, чем ацетиленовые.

Наиболее высокими защитными свойствами обладают ацетиленовые соединения, имеющие концевую тройную связь. Вначале это правило было установлено для ацетиленовых углеводородов, далее для ацетиленовых спиртов. Оно распространяется и на другие ацетиленовые соединения (амины, эфиры, галогениды).

В данном случае отход производства 2-этилгексанола в составе содержит непредельные соединения, такие как 2-бутеналь, 2-этилгексеналь и в определенной мере может воздействовать как ингибиторы кислотной коррозии стали. Как видно из вышеуказанных литературных данных в таком составе из отхода невозможно получить эффективного ингибитора коррозии. Однако если путем химического превращения перевести альдегид содержащий состав отхода 2-этилгексанола в ацетилен содержащих спиртов, то возможно из него получить эффективный ингибитор коррозии.

Как известно по реакции А.Е. Фаворского можно получить ацетиленовые спирты из альдегидов [244] по следующей схеме реакции:



Нами по реакции А.Е. Фаворского проведена реакция альдегидсодержащих отходов 2-этилгексанола с ацетиленом в присутствии КОН в среде жидкого аммиака в мольном соотношении 1:1,5 – 2,5:0,3 соответственно. После соответствующей обработки полученная темно-вязкая жидкость (выход 69% от теоретического) имеет следующие характеристические данные:  $n_D^{20}$  – 1,4510,  $d_4^{20}$  – 1,0728. В ИК-спектре присутствует относящаяся к валентному колебанию ацетиленовых групп, полосы поглощения в области 3300 и 2110.

Данные физико-химического анализа подтверждают в результате проведенных реакций образования из альдегидсодержащих отходов в смеси ацетиленовых спиртов. Разделение индивидуальных ацетиленовых спиртов из смеси нет необходимости из-за нецелесообразности. Поэтому этот продукт ацетиленовых спиртов, полученный из отхода производства 2-этилгексанола испытывали в качестве ингибитора коррозии.

Ингибирующую способность полученного вещества определяли гравиметрическим методом, в бн. растворе серной кислоты на стальных пластинах (ст.3) при комнатной температуре в течение 96 часов.

Результаты испытаний реагента на ингибирующую способность приведены в таблице 3.24.

**Таблица 3.24 - Результаты испытаний реагента, полученного на основе альдегидсодержащего отхода производства 2-этилгексанола на ингибирующую способность**

№№	Ингибиторы	Концентрация ингибитор, г/л	$C_o$ г/м <sup>2</sup> , час	$C_k$ г/м <sup>2</sup> , час	Z%	Y
1	2	3	4	5	6	7
1.	Ингибитор на основе отхода производства 2-этилгексанола	0,5	37,6231	2,1383	94,3	17,6
2.	-«-	1,0	37,6231	0,2310	99,4	169,8
3.	-«-	1.5	37,6231	0,2460	99,3	152,5
4.	И-1-А (известный ингибитор)	1,0	37,6231	0,3271	99,1	115,0

Как видно из таблицы 3.24 при уменьшении концентрации предполагаемого ингибитора до 0,5 г/л, скорость коррозии снижается до 2,138 г/м<sup>2</sup>. час, а при концентрации 0,1 г/л степень защиты выше и ингибирующая эффект больше чем известного ингибитора И-1-А.

Таким образом, нами найден способ утилизации отхода производства 2-этилгексанола. Созданный нами ингибитор не уступает по эффективности действия промышленному ингибитору И-1-А, вследствие с этим нами заявлено на предполагаемое изобретение на способ получения ингибитора кислотной коррозии и получено патент РК[192]. Наш способ утилизации отхода производства 2-этилгексанола имеет следующее преимущество:

а) дает возможность квалифицированно реализовать многотоннажный отход производства 2-этилгексанола, который, на данном этапе сжигается, загрязняя атмосферу;

б) позволяет расширить сырьевую базу для получения ингибиторов коррозии металлов;

в) решить важную народнохозяйственную задачу в области охраны окружающей среды.

### Методика проведение экспериментов

#### Опыт 1 - Получение 2,2-диметил -4 (3-диэтиламинопропин -1-ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона

При комнатной температуре 3 г (0,022 моль) 2,2 – диметил - 4 – этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона, 0,7 г (0,022 моль) параформа, 1,6 г. (0,022 моль) диэтиламина в 20 мл диоксана и 0,001 г однохлористой меди помещают в трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром. Затем реакцию смесь при перемешивании нагревают до 75-80<sup>0</sup>С и продолжают реакцию при этих условиях в течение 3 часов. По окончании реакцию смесь охлаждают, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат. После удаления эфира перегоняют под вакуумом и получают 2,6 г. 2.2-диметил-4-[3-диэтиламинопропин-1-ил] -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона с  $T_{кип.}$  115-117<sup>0</sup>С при 2 мм. рт.ст.  $n_D^{20}$  – 1,4920,  $d_4^{20}$  – 0,9300, выход 54% от теоретического.

Найдено, %: С 76,0; Н 10,4 № 6,1;

Вычислено, %: С 76,2; Н 10,0 № 6,2; C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ON

ИК – спектр, см<sup>-1</sup>: 1640 (CH=C<); 2215 (- C  $\equiv$  C -); 2730, 2760 (- N<);

ПМР – спектр, м.д: 3,4 CH<sub>2</sub> (а); 2,4 CH<sub>2</sub> (в); 0,93 CH<sub>3</sub> (с); 1,9 CH<sub>2</sub> (d);

Масс – спектр, м<sup>+</sup>(%): 221 (42,86).

#### Опыт 2. Получение 2,2-диметил -4 (3-диэтиламинопропин -1-ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана

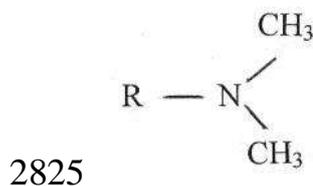
В условиях опыта 1, берут 6 г (0,044 моль) 2,2 – диметил - 4 – этинил -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона, 1,32 г (0,0044 моль) параформа, 1,98 г (0,022 моль) диэтиламина в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г однохлористой меди получают 5г 2,2-

диметил-4-[3-диметиламинопропин-1-ил] -  $\Delta^{4,5}$ -дегидропирона с  $T_{\text{кип.}} 83-85^{\circ}\text{C}$  при 2 мм. рт.ст.  $n_D^{20} - 1,4942$ ,  $d_4^{20} - 0,9450$ , выход 60% от теоретического.

Найдено, %: C 74,9; H 9,8 № 7, 31;

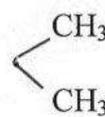
Вычислено, %: C 74,6; H 10,0 № 7, 25;  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$

ИК – спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (CH=C<); 2220 (- C  $\equiv$  C -); 2730, 2775,



ПМР – спектр, м.д: 1,1 цикле

Масс – спектр,  $m^+(\%)$ : 193 (46).



; 2,1 (N – CH<sub>3</sub>);

### Опыт 3 - Получение (3-диэтиламинопропин –1-ил) циклогексен – 1

В условиях опыта 1, берут 4,66 г. (0,044 моль) 1 – этинилциклогексена – 1, 1,32 г. (0,0044 моль) параформа, 3,21 г. диэтиламина в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г. однохлористой меди, получают 5,62 г. [3-диметиламинопропин-1-ил] циклогексен - 1 с  $T_{\text{кип.}} 104-106^{\circ}\text{C}$  при 5 мм. рт. ст.  $n_D^{20} - 1,5009$ ,  $d_4^{20} - 0,9034$ , выход 67% от теоретического.

Найдено, %: C 81,4; H 11,1 № 7,2;

Вычислено, %: C 81,7; H 11,0 № 7,3;  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$

ИК – спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1633 (- CH=C<); 2213 (- C  $\equiv$  C -); 2730, 2760, 2835 (- N<);

ПМР – спектр, м.д: 3,35 (- C  $\equiv$  C – CH<sub>2</sub> - N<); 0,95(- CH<sub>3</sub>); 1,2-2,1 (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; 5,9 (- CH=C<);

Масс – спектр,  $m^+(\%)$ : 191 (40,0).

### Опыт 4 - Получение (3-диэтиламинопропин –1-ил) циклогексен – 1

В условиях опыта 1, берут 4,66 г (0,044 моль) 1 – этинилциклогексена – 1, 1,98 г диметиламина, 1,32 г (0,044 моль) параформа, в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г однохлористой меди, получают 4,65 г [3-диметиламинопропин-1-ил] циклогексен - 1 с  $T_{\text{кип.}} 66-68^{\circ}\text{C}$  при 2 мм. рт. ст.  $n_D^{20} - 1,5050$ ,  $d_4^{20} - 0,8986$ , выход 65% от теоретического.

Найдено, %: C 80,10; H 10,41 № 8,57;

Вычислено, %: C 80,98; H 10,43 № 8,59;  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$

ИК – спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1633 (- CH=C<); 2210 (- C  $\equiv$  C -); 2720, 2778, 2825 (- N<);

ПМР – спектр, м.д: 1,2-2,1 (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; 2,2(N- CH<sub>3</sub>);

– спектр,  $m^+(\%)$ : 163 (100).

Масс

## **Получение ингибитора кислотной коррозии из отхода производства 2 - этилгексанола**

**Опыт 5** - В реакторе емкостью 5л., снабженный термометром и мешалкой помещают 3 л. жидкого аммиака при насыщении ацетиленом (II), загружают 25 гр. порошкового КОН (III) постепенно прикапывают 300 гр. альдегидсодержащего отхода производства 2-этилгексанола (I). После этого реакционную массу перемешивают при насыщении ацетиленом (скорость ацетилена 22,4 л/час) в течение 2,0 часов. По окончании реакции после соответствующей обработки 325 гр. остатка перегоняют при 53-95° (3 мм.мм.рт.ст.) получают 145 г продукта с  $n_D^{20} - 1,4510$ , выход которого составляет 69% от исходного вещества:

$$d_4^{20} - 1,0728 \text{ г/см}^3$$

ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3300, 2110 (ОН)

Полученный продукт представляет собой темную вязкую массу. Растворяется в эфире, спирте и воде.

**Опыт 6** - Аналогично опыта 5 берут 300 г. (I) и 25 г. (III) и насыщают ацетиленом (II) (скорость ацетилена 16,7 л/час) в течение 2,0 часов получают 130г (61%) продукта.

**Опыт 7** - Аналогично опыта 5 берут 300 г. (I) и 25г (III) и насыщают ацетиленом (II), (скорость ацетилена 27,8 л/час) в течение 2,0 часов.Получают 146г (69%) продукта.

## **Раздел 4 Получение присадок для дизельных топлив из отходов химических производств**

В разделе рассматриваются результаты разработки способов получения депрессорных присадок для дизельных и тяжелых топлив, путем окисления и эктерификаций парафиновых углеводородов и отхода производства полипропилна – атактического олигомера полипропилена. Основные результаты исследований по разделу изложены в работах [195, 245, 246, 330].

### **4.1 Способы и основные направления синтеза депрессорных присадок для дизельных и тяжелых топлив**

Проблема улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей. Эта проблема актуальна тем, что все большая доля добываемой в Казахстане нефти является высокопарафинистой [174].

Парафиновые углеводороды нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода более 12 при температуре выше 0<sup>0</sup>С представляют собой твердые вещества. Последние в значительных количествах содержатся в дизельных и тяжелых топливах, получаемых после нефтепереработки. При охлаждении этих топлив, особенно в зимний период эксплуатации, углеводороды нормального строения выпадают в виде твердой фазы. Использование топлив при очень низких температурах приводит к сращиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас, что вызывает резкое ухудшение текучести топлив. Кроме того, выпавшие кристаллы забивают топливные фильтры. Это в свою очередь ведет к остановке двигателя или пуск его становится невозможным [246].

Для создания дизельных и тяжелых топлив, пригодных к применению в условиях холодной климатической зоны, используют два приема: удаляют из топлив высокомолекулярные углеводороды (депарафинизация) или вводят депрессорные присадки. Разработаны различные способы удаления парафиновых углеводородов, в частности, карбамидная депарафинизация дизельных топлив, экстракция кетонароматическими растворителями, но эти методы дорогостоящие. Кроме того, удаление парафиновых углеводородов не всегда благоприятно с позиции других свойств топлив и масел [248].

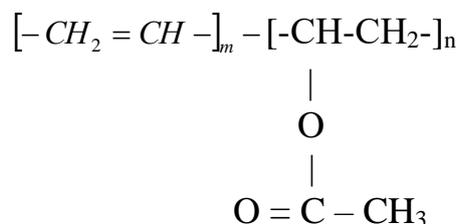
Часто для обеспечения требуемых низкотемпературных свойств нефтепродуктов прибегают к их разбавлению более легкими нефтяными фракциями. Однако этот путь не ведет к рациональному использованию нефтяных ресурсов, особенно, если учесть преобладающий фактор более углубленной переработки нефти [248, 249].

Наиболее экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является использование депрессорных присадок, при введении которых в топливо в малых количествах

(0,05-0,1% мас.) достигается значительное снижение температуры застывания и улучшение текучести топлив [296 – 299].

Депрессорные присадки для дизельных и тяжелых топлив начали создавать в начале 60-х годов. Синтезу и применению их в настоящее время посвящено много работ, причем Япония и США занимают два первых места в мире по переработке нефти и применению нефтепродуктов [251].

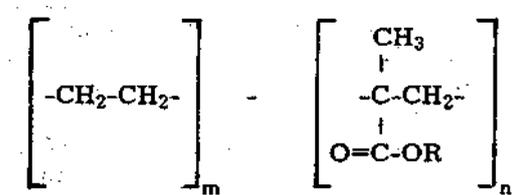
В настоящее время описаны сотни соединений [247 – 255], обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры, особенно широкое распространение получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. На первом месте находятся сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными торговыми названиями: Парадин-20, Парадин-25, Парадин-70, А-110Х, А-504Х, А-804Х. Эти присадки имеют общую формулу:



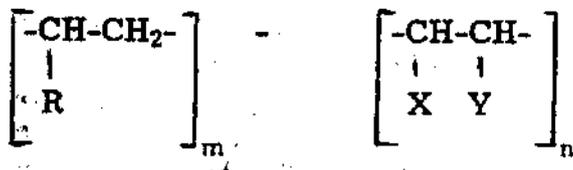
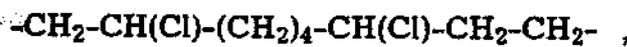
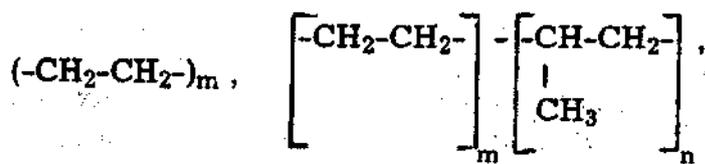
Они снижают температуру застывания топлив на 20-30<sup>0</sup>С, при этом улучшается прокачиваемость и фильтруемость топлив при температурах ниже температуры помутнения. Важнейшими характеристиками сополимерных присадок типа Парадин, а также других полимерных присадок являются их молекулярная масса и содержание винилацетатных звеньев.

Авторами [247, 249, 250] рассматриваются основные типы полимерных присадок:

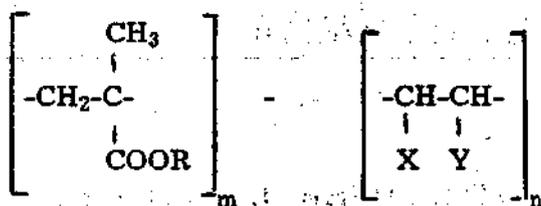
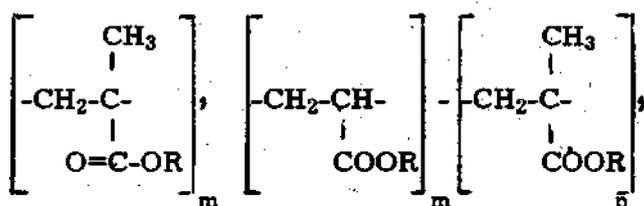
- сополимеры этилена с алкилметакрилатами:



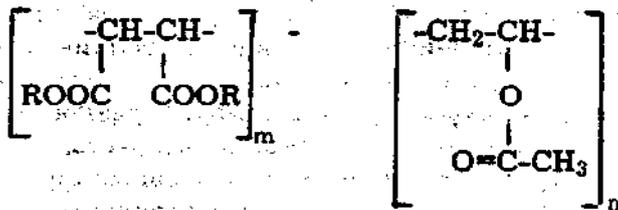
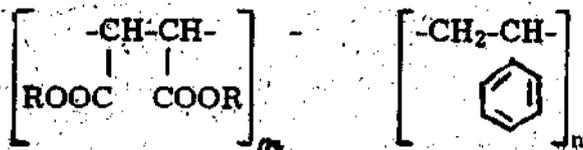
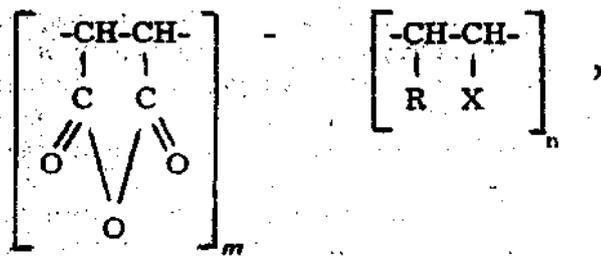
- полиолефины (разветвленный полиэтилен, сополимеры этилена с пропиленом и их модификации, хлорированный полиэтилен, сополимеры высших олефинов:



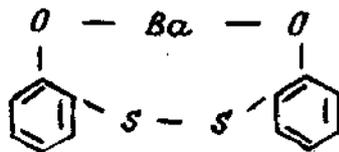
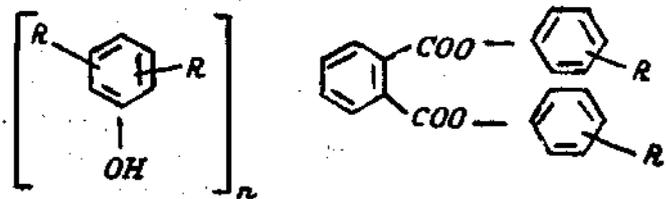
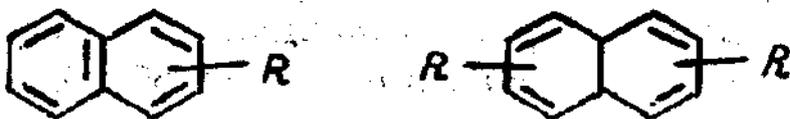
- Полимеры алкилметакрилатов (полиалкилметакрилат, сополимеры алкилакрилатов с алкилметакрилатами [253], сополимеры алкилметакрилатов с другими мономерами [255]:



- полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот (сополимеры малеинового ангидрида с функционально замещенным этиленом или пропиленом [256], сополимеры диаллилмалеината со стиролом и другими мономерами [257], сополимеры диалкилфумарата с винилацетатом и т.п.:



В этой же группе присадок можно упомянуть алкилнафталины для масел — Парафлоу, АзНИИ и алкилфенольные соединения для топлив - Синтопур, АзНИИ-ЦИАТИМ-1 [258]:



Смолисто-асфальтеновые вещества, которые представляют собой высокомолекулярные соединения нефти и нефтепродуктов — конденсированные ароматические и нафтеноароматические системы с галогенными цепями,

связанные с пяти-, шестичленными гетероциклами, содержащими кислород, азот, серу [247].

Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов:  $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCR}$  — этиленгликонаты,  $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OOCR}$  — глицераты,  $(\text{RCOOCH}_2)_4\text{C}$  — эфиры пентаэритрита,  $\text{BCOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$  — эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот, пентаэритрита и дикарбоновых кислот. Во-вторых, это азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламиды, алкиламидины, алкилизомочевины и алкилгуанидины [247, 249, 250, 252].

При всем многообразии структур можно выделить три общих признака депрессорных присадок. Все присадки обладают большей молекулярной массой (до 10000 г/моль), которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых n-парафинов, содержащихся в топливах. Макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. Все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальным веществом. В последние годы наметилась тенденция к разработке композиционных депрессорных присадок, состоящих из двух и более компонентов активного вещества. Такие присадки обладают большей эффективностью благодаря синергизму действия компонентов, либо комплексному воздействию на низкотемпературные свойства топлив [259, 260]. Однако эффективность одного и того же депрессора может существенно изменяться в зависимости от типа используемого топлива и его фракционного состава [311].

Кроме того, существенное влияние на депрессорные свойства оказывает растворитель. Так, например, при введении в дизельное топливо «Л» вместе с 0,05% мас. присадки "ПДП" до 20% мас. керосина позволяет понизить предельную температуру фильтруемости топлива на 8<sup>0</sup>С [248]. С другой стороны, на активность действия депрессора влияет состав парафиновых, изопарафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Например, при содержании n-парафинов до 12% и выше 30% изменение углеводородного состава топлива не сказывается на свойствах депрессора. При изменении концентрации n-парафинов от 12 до 20% мас. снижение температуры застывания дизельного топлива возрастает с увеличением соотношения изопарафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Данные концентрационные пределы выявлены экспериментально при использовании сополимера этилена с винилацетатом, и они не могут распространяться на присадки, представленные другими классами химических соединений [249, 255, 252].

Влияние депрессора на низкотемпературные свойства топлив зависит от взаимодействия не только с n-парафинами, но и со смолистыми соединениями, содержащимися в топливе [247,250,261]. Можно согласиться с тем, что для каждого вида топлива должна существовать своя присадка, имеющая определенную химическую структуру.

## 4.2 О механизме действия депрессорных присадок

Для правильного очертания новых направлений синтеза и применения депрессорных присадок к топливам необходимо понимать механизм их действия. На этот счет существует несколько работ [263, 264], наиболее подробно описанных в монографии [247], где изложены: сольватационной, мицелярной и кристаллизационной, теория другие концепции, которые не имели под собой экспериментального подтверждения. Сольватационная теория предусматривает возможность взаимодействия кристаллов *n*-парафинов дизельного топлива с другими углеводородами системы. При понижении температуры наиболее тяжелые из *n*-парафинов. дизельного топлива фракции,  $C_{16}$ - $C_{26}$  начинают кристаллизоваться, и вокруг них за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка. Последняя иммобилизует часть дисперсионной среды и система теряет подвижность.

Согласно мицелярной теории, смесь углеводородов представляется как сильно ассоциированная жидкость, в которой при ассоциации молекул образуются мицеллы, причем этот процесс происходит при температуре выше  $T_z$  углеводородной смеси.

По кристаллизационной теории застывание дизельного топлива происходит из-за образования кристаллической фазы, которая возникает при понижении температуры. Образовавшиеся кристаллы растут при дальнейшем снижении температуры, слипаются между собой и формируют кристаллическую сетку в виде каркаса, в который втягивается жидкая фаза и как следствие - топливо теряет подвижность. При введении депрессора в топливо происходит уменьшение числа кристаллов парафинов и форма их часто меняется от пластинчатой с большей площадью до игольчатой с меньшей площадью. Пластинчатые кристаллы легче образуют каркас, чем игольчатые [247, 250]. С другой стороны, происходит образование комплекса между *n*-парафинами и депрессором, что понижает динамическую вязкость топлива. Такие комплексы, или ассоциаты, могут существовать только в растворе, а их образование является равновесной реакцией, причем константа равновесия зависит только от температуры [264]. В связи с тем, что в данном процессе константа равновесия увеличивается с понижением температуры, происходит сдвиг равновесия в сторону образования ассоциатов.

В свете вышеизложенного к депрессору предъявляются следующие требования [249]: для понижения  $T_n$  дизельного топлива с помощью депрессора необходимо, чтобы он образовывал прочный ассоциат с *n*-парафинами дизельного топлива, причем прочность такого ассоциата определяется упорядоченностью структуры депрессора. В связи с этим, температура начала кристаллизации депрессора должна быть близкой к  $T_n$  топлива, что позволит депрессору помешать кристаллизации и понизит тем самым  $T_n$ .

Если данное условие соблюдается, то понижение  $T_f$  и  $T_z$  является следствием; в том случае, когда оно не выполняется, то необходимо выполнение следующего условия: для эффективного снижения  $T_f$  дизельного топлива

необходимо, чтобы температура начала кристаллизации депрессора была бы выше  $T_n$  топлива, тогда депрессор выступит в качестве центра кристаллизации, и произойдет измельчение выпадающих кристаллов n-парафинов и снижение  $T_f$ . При соблюдении обоих условий снижение  $T_3$  является следствием.

Отсюда напрашивается вывод, что даже с помощью депрессора самой "эффективной" структуры нельзя снизить  $T_n$  летних сортов дизельных топлив, так как прочность ассоциатов будет незначительной из-за высокой  $T_n$  такого топлива.

Таким образом, в промышленности применяют в основном присадки на базе сополимеров этилена и винилацетата. В последнее время все большее внимание уделяют депрессорам на основе высших алкенов при их сополимеризации с различными гетероциклическими соединениями, а именно с органическими моно- и дикислотами, ангидридами кислот, высшими спиртами, сложными эфирами, аминами и амидами. Последние соединения используют вместе с ненасыщенными продуктами для синтеза депрессоров к тяжелым топливам, причем депрессоры получают и не полимерного типа [251].

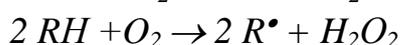
### 4.3 Реакция окисления парафиновых углеводородов

Механизм окисления парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий.

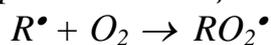
По вопросу изучения механизма процесса окисления опубликовано довольно много работ, но до настоящего времени он остается до конца не решенным, хотя в этой области и достигнуты большие успехи.

На современном этапе развития жидкофазного окисления углеводородов механизм цепного окисления на глубоких стадиях процесса, когда в системе образуются только гидроперекиси, может быть записан в следующем виде:

*(зарождение цепей)*



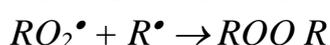
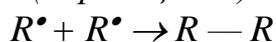
*(продолжение цепей)*



*(вырожденное разветвление)*



*(обрыв цепей)*

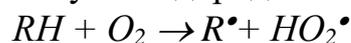


Эта схема представления о механизме жидкофазного окисления парафиновых углеводородов базируется на перекисной теории Баха-Энглера, и

теории цепных процессов окисления, разработанной н.н. семеновым [266]. согласно этим теориям низкотемпературное окисление парафиновых углеводородов воздухом представляет собой процесс автоокисления, протекающий по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением. при окислении парафина под действием температуры или катализатора образуются радикалы со свободной валентностью, которые гораздо активнее молекул. энергия активации реакций этими радикалами, как правило, измеряется килокалориями.

Известно, что за последние годы в реакциях окисления углеводородов в качестве инициаторов и катализаторов процесса применяют соли металлов переменной валентности или их окислы, которые приводят к резкому окращению периода индукции зарождение свободных радикалов/ и увеличению общей скорости окисления [267].

При некатализированном процессе окисления свободные радикалы могут образоваться при взаимодействии углеводорода с кислородом воздуха:



Данная реакция гораздо легче протекает с кислородсодержащими соединениями, у которых связь С-Н менее прочна, чем у углеводорода. По этой причине ведение реакций окисления парафина в смеси с неомыляемыми соединениями /спирты, кетоны, альдегиды/ облегчает зарождение первичных свободных радикалов [268].

Установлено, что механизм окисления может принимать то или иное направление в зависимости от условий проведения процесса. Образование и дальнейшее окисление промежуточных продуктов носит в большинстве случаев также радикально-цепной механизм.

При окислении парафина наряду с жирными кислотами образуются также окси- и кетокислоты, причем содержание окси- и кетокислот доходит до 15% от общего количества получающихся кислот [269].

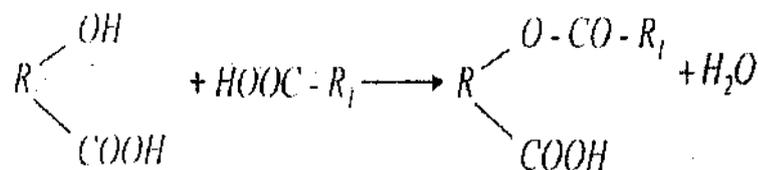
Некоторые исследователи считают, что окси- и кетокислоты образуются из жирных кислот в результате переокисления последних. Однако окси- и кетокислоты обнаруживаются в продуктах реакции на ранней стадии окисления, когда концентрация жирных кислот еще довольно мала. Имеются также сведения об относительной устойчивости жирных кислот к переокислению в условиях окисления парафина, принятых в промышленности [270]. Это наводит на мысль, что окси- и кетокислоты образуются в основном параллельно с жирными кислотами через кетогидроперекиси.

В окисленном парафине наряду с жирными кислотами присутствуют вещества, которые определяются как эфиры [271]. Первоначально считалось, что эфиры являются продуктами этерификации жирных кислот спиртами.

Анализ литературных материалов, посвященных изучению механизма образования промежуточных и конечных продуктов окисления парафиновых углеводородов показывает, что имеются очень скудные данные о механизме образования продуктов глубокого окисления. Практически отсутствуют исследования по выяснению механизма образования эфирокислот, за

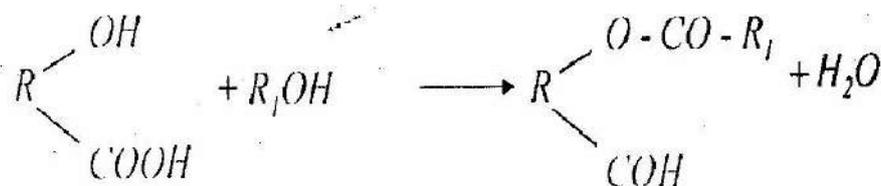
исключением работы [272], отражающей результаты изучения механизма образования эфирокислот в условиях окисления парафинов. Согласно данным, эфирокислоты образуются в результате этерификации двумя путями:

1. Взаимодействием монокарбоновых кислот и оксикислот:



По этой схеме получают лишь эфирокислоты изостроения.

2. Взаимодействием дикарбоновых кислот и спиртов:



по этой схеме в зависимости от строения спиртов могут получаться эфирокислоты нормального и изостроения.

Анализируя литературный обзор, следует подчеркнуть, что, несмотря на огромное количество исследовательских работ имеются весьма скудные и противоречивые мнения о механизме образования эфирокислот и соединении эфирного характера.

#### 4.4 Депрессорные свойства продуктов окисления и этерификации парафиновых углеводородов и отходов производства полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) на температуру застывания дизтоплива

Как видно из раздела 4.1. в настоящее время существуют также неполимерные вещества, обладающие в той или иной мере депрессорным действием и применяемые как депрессоры к дизельным топливам. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов – этиленгликонаты, глицераты, эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот и т.д. Однако мало данных о сложных эфирах эфирокислот образующихся при окислении и этерификации продуктов окисления парафиновых углеводородов и низкомолекулярных олигомеров полиолефинов. Можно, предполагать, что эти соединения со сложноэфирной структуры, возможно, будут проявлять

депрессорные свойства для понижения температуры застывания нефтепродуктов (летнее, зимнее дизтопливо и т.п.).

#### 4.4.1 Установление оптимального режима окисления *n*-гексадекана

Нами были изучены влияние температуры на выход и качество эфинокислот при окислении *n*-гексадекана до получения кислотного числа оксидата примерно 116-120 мг. КОН/г. Условия окисления и полученные результаты приведены в табл. 4.1.

Из данных табл. 4.1 следует, что при окислении гексадекана до одинаковой величины кислотного числа оксидата температура играет основную роль как по сокращению, так и по изменению состава окисленного гексадекана. Так, например, при низкотемпературном (130<sup>0</sup>С) и продолжительном окислении (36 ч.) гексадекан, главным образом, расходуется в направлении увеличения содержания полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений в окисленном гексадекане. Повышение температуры на 10<sup>0</sup>С, т.е. 140<sup>0</sup>С, резко сокращает продолжительность окисления и при сравнительно меньшем расходе гексадекана увеличивается выход целевого продукта — эфинокислот, уменьшая при этом выход полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений по сравнению с окислением при 130<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение температуры (150 – 160<sup>0</sup>С) вызывает переокисление эфинокислот и увеличение выхода полифункциональных оксикислот за короткое время окисления (8 – 8,5 ч.).

Температура существенно не изменяет  $\frac{Kч.}{Эч}$  эфинокислот. Во всех случаях  $\frac{Kч.}{Эч}$  получается в пределах 1,01 — 1,27.

Исходя из вышеизложенного за оптимальную температуру окисления гексадекана в эфинокислоты следует принимать 140<sup>0</sup>С. При этой температуре и постоянстве величин других параметров окисления было изучено влияние количества катализатора на выход и качество эфинокислот. Полученные результаты приведены в табл. 4.2, из которой видно, что по выходам эфинокислот наилучшие результаты получаются при применении катализатора в количестве 0,5% вес. на сырье и продолжительности окисления — 13 ч.

Ниже и выше этого количества катализатора продолжительность окисления удлиняется, в результате чего увеличивается содержание оксикислот в оксидате. Поэтому за оптимальное количество катализатора следует принимать 0,5% вес. на сырье.

**Таблица 4.1 - зависимость выхода и качества эфирокислот от температуры.  
Условия окисления: загрузка – 200г, скорость подачи воздуха – 180 л/час,  
количество катализатора – 0,5% вес. на сырье**

Температура, °С	Продолжительность, ч.	Окисленный гексадекан						Эфирокислоты			
		Функциональное число, мг. КОН/г.			Состав, % вес			Функциональное число, мг. КОН/г.			
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Оксикислоты	Неомыл. соедин-я	Водораст. в-ва	Кислотное	Эфирное	Кч. Эч
130	36	120,4	169,2	112,9	23,2	14,1	57,37	5,33	198,8	156,3	1,27
140	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
150	8,5	118,9	170,9	121,4	23,5	16,2	54,2	6,1	203,0	201,1	1,01
160	8,0	116,0	169,0	113,0	23,2	18,7	50,8	7,3	204,6	202,4	1,01

**Таблица 4.2 - Зависимость выхода и качества эфирокислот от количества катализатора**  
**Условия окисления: загрузка – 200г, скорость подачи воздуха – 180 л/час, температура – 140°С**

Кол-во катализатора, % вес на сырье	Продолжитель, ч.	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг. КОН/г.			Состав, % вес				Функциональное число, мг. КОН/г.		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Оксикислоты	Неомыл .соед-я	Водорас т. в-ва	Кислотное	Эфирное	$\frac{Кч.}{Эч}$
0,3	16,0	120,8	187,6	58,4	20,4	14,9	59,2	5,5	224,1	212,5	1,05
0,4	14,5	121,2	164,8	111,8	24,3	16,2	55,6	3,9	209,0	203,5	1,02
0,5	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
0,6	14,5	118,8	165,4	107,7	22,2	12,0	59,4	6,4	206,8	203,8	1,01

#### 4.4.1.1 Исследование состава и свойств продуктов окисления *n*-гексадекана

Известно (раздел 4.3), что эфирокислоты, получаемые прямым окислением парафина, являются сложной смесью компонентов с различным числом углеродных атомов в молекуле. Компоненты, входящие в состав смеси эфирокислоты, очевидно, различаются по температурам плавления и кипения, растворимости в различных растворителях способностью адсорбироваться и т.п.

Исходя из того, что адсорбционная способность эфирокислот с различным числом углеродных атомов в молекуле должна быть различной, целесообразно применить адсорбционную хроматографию для выявления возможности разделения смеси эфирокислот на индивидуальные компоненты.

В целях фракционирования смеси эфирокислот, исходная смесь оксидатов предварительно растворялась в легком бензине для уменьшения вязкости раствора весовое соотношение эфирокислот и легкого бензина составляло 1: 10. Приготовленный таким образом бензиновый раствор эфирокислот пропусклся через адсорбционную колонку, предварительно заполненную смесью силикагеля с кварцами в весовом соотношении 1:3. Размер зерен силикагелево-кварцевой смеси составлял 60-70 меш. Снизу колонки отбирались пробы каждый раз в одинаковом объеме. Подача раствора сверху колонки регулировалась таким образом, чтобы скорость каплепадения сверху равнялась скорости каплепадения снизу колонки. Отобранные пробы отгонялись от бензина, взвешивались и подвергались исследованию.

Судя по выходам фракций, следует заключить, что 86,59% вес. общей смеси эфирокислот, проходя через адсорбент, разделялось на узкие фракции, а 13,41% вес. адсорбировалось на адсорбенте. Адсорбированная часть вымывалась спирто-бензольной смесью и после отгонки спирто-бензола представляла собой густой смолообразный продукт с эфирным числом, равным 386 мг КОН/г.

Из значения функциональных чисел вытекает, что первая фракция является сложным эфиром, видимо эта фракция либо осталась в смеси эфирокислот в связи с явлением солюбилизации, либо образовалась после расщепления натриевых солей эфирокислот серной кислотой в результате внутримолекулярного взаимодействия. Вторую фракцию можно отнести к жирным кислотам, так как значение их кислотного числа значительно больше, чем значения эфирного.

Содержание этих фракций совместно с первой составляет 18,26% вес. Остальные фракции, которые составляют 68,33% вес. от общей смеси эфирокислот содержат индивидуальные эфирокислоты. Получение эфирокислот с числом углеродных атомов больше, чем числа углеродного атома исходного гексадекана объясняется тем, что в условиях жидкофазного окисления парафина эфирокислоты образуются в результате конденсации

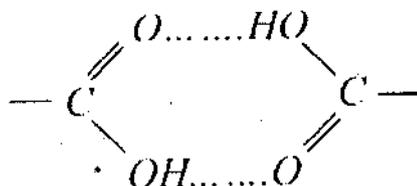
компонентов, содержащих свободные карбоксильные и гидроксильные группы в одной или же в различных молекулах. Закономерное уменьшение функциональных чисел, за исключением карбонильного и увеличения молекулярных весов эфирокислот, показывают на четкую расфракционировку смеси эфирокислот.

Этот факт наводит на мысль, что в условиях жидкофазного окисления парафина высокомолекулярные эфирокислоты легче претерпевают переокисление, чем низкомолекулярные. Согласно данным микроэлементного анализа все эфирокислоты относятся к ряду  $C_nH_{2n-2}O_4$ . Эфирокислоты фракции 1 являются чистыми, их можно отнести к индивидуальным эфирокислотам, а эфирокислоты фракции 2 обладают числом  $C=O$  групп примерно 1, почти столько же, сколько число —  $OCO$  — и —  $COOH$  групп, поэтому их следует называть кетоэфирокислотами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь эфирокислот, выделенная из окисленного гексадекана, состоит из определенного соотношения монокарбоновых, эфир-, кето-эфирокислот и смолообразных продуктов сложно эфирного характера. Наличие различных компонентов в технической смеси эфирокислот, очевидно, придает им специфические свойства, что в свою очередь, расширит фронт их использования в различных направлениях.

С целью расширения представления о химической природе эфирокислот некоторые из узких фракций подвергались спектральному исследованию на спектрофотометре UR — 20. Образцы эфирокислот снимались в виде тонких пленок чистой жидкости между двумя пластинками из  $NaCl$ .

В спектрах проявлены полосы поглощения всех характеристических структурных элементов, имеющих место в соединениях карбоксильной группы ( $\delta 1690\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu C=O$ ), сложноэфирной ( $\delta 1710\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu C=O$ ), а также  $\nu C-O$  и  $\delta-OH$  групп в сложных эфирах ( $1410$  и  $1280\text{ см}^{-1}$ ) характерны для длинных  $n$ -алкильных цепей.



По спектрам можно судить и о склонности эфирокислот к образованию димеров через сильную водородную связь, т.к. полоса поглощения  $C=O$  проявляется только с частотой  $1710\text{ см}^{-1}$ , соответствующей димеру.

Как показывают результаты спектроскопических исследований, она соответствует природе эфирокислот.

Нами проведены испытания двух эфирокислотных фракций продуктов окисления  $n$ -гексадекана в качестве присадки, влияющей на температуру застывания, к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимой АО АНПЗ.

Эфинокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана (ЭКФОГ) имели следующие характеристики:

ЭКФОГ — I:  $T_{кин} = 111-135$ , при 8 мм. рт. ст.,  $n_{D}^{20} = 1,4335$

ЭКФОГ — II:  $T_{кин} = 136-142$ , при 8 мм. рт. ст.,  $n_{D}^{20} = 1,4337$

Результаты испытания ЭКФОГ I и II в качестве депрессорной присадки к дизельному топливу представлены в таблице 4.3.

**Таблица 4.3 - Результаты испытания эфинокислотной фракции продуктов окисления гексадекана (ЭКФОГ) к дизельному топливу марки Л-02-62**

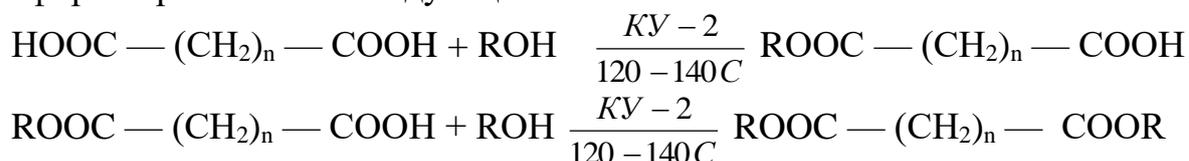
Наименование	Содержание присадки, % масс.	Температура застывания, °С
Дизельное топливо без присадки	-	-13
С присадкой ЭКФОГ-I	0,05	-14
	0,1	-16
С присадкой ЭКФОГ-II	0,05	-15
	0,1	-17

Как показано в таблице 4.3 эфинокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана проявляют депрессорные свойства на температуру застывания дизельного топлива.

#### 4.4.1.2 Этерификация эфинокислотных фракций продуктов окисления гексадекана

Как известно сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием, карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов, в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка неполностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов.

Реакция этерификации дикарбоновых кислот спиртами с образованием эфиров протекает по следующей схеме:



В присутствии катионита синтезирован ряд эфиров адипиновой и себадиновой кислот и различных спиртов: изоамилового, *n*-гексилового, *n*-гептилового, *n*-октилового, 2-этилгексилового, *n*-нонилового и *n*-децилового. Кроме того, был получен пентаэритритовый эфир смеси синтетических жирных кислот.

Применение ионитов [273] в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Замена обычных кислотных катализаторов ионообменными смолами позволяет значительно сократить продолжительность реакции, исключить такие трудоемкие процессы, как промывка водой этерификата и его сушка, способствует уменьшению потерь органической кислоты и обеспечивает высокий выход. Кроме того, иониты, применяемые в реакции этерификации, можно использовать многократно - они легко регенерируются.

Этерификацию эфирокислотных фракций с этиловым спиртом проводили в присутствии Катионита *KV-2* в среде бензола, нагреванием смеси при 90°C. Конец реакции определяли по прекращению выделения воды в ловушке. После удаления при атмосферной перегонке растворителя и не прореагировавшего спирита, затем вакуумной перегонкой фракционировали продукты переэтерификации.

Фракция продукта этерификации эфирокислот с этиловым спиртом  $T_{кин} 122^{\circ}C$  при 2 мм. рт. ст., с  $n_D^{20} 1,4408$ , при содержании его в 0,1 масс. % в дизельном топливе ЛД-0,2-62 понижало температуру застывания всего на три градуса т.е. до  $-16^{\circ}C$ .

Таким образом результаты наших исследований показали, что эфирокислотные фракции продуктов окисления гексана и его этиловые сложные эфиры проявляют депрессорные свойства и понижают температуру застывания летнего дизтоплива, но не на много. Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы. Как известно из обзора раздела 4.1, что депрессорные присадки должны обладать большой молекулярной массой, которая несколько раз превосходит молекулярные массы наиболее тяжелых парафинов содержащихся в топливах.

#### **4.4.2 Исследования реакций окисления и этерификации жидких парафинов**

##### **4.4.2.1 Очистка и выделение жидких парафинов Мангышлакских нефтей месторождения Аксаз**

Нами в своих исследованиях использовались парафиновые углеводороды в виде естественных смесей (жидкий парафин) керосино-газойлевой фракции (КГФ) АНПЗ нефти месторождения Аксаз (п/о Мангистау).

При подборе жидкого парафина КГФ мангышлакских нефтей в качестве сырья для исследования реакций окисления жидких парафинов руководствовались теми соображениями, что мангышлакская нефть обладает большими ресурсами жидкого парафина и тем, что отсутствуют исследовательские и опытные работы по его окислению в ценные химические продукты с применением гетерогенного катализатора.

Жидкий парафин из КГФ мангышлакских нефтей м.р. Аксаз был выделен известным способом [274, 275] путем комплексообразования с карбамидом с дальнейшим расщеплением комплекса и выделением целевого продукта.

При осуществлении комплексообразования с карбамидом применялись: разбавитель — растворитель - бензол, активатор - этиловый спирт в качестве 10% от веса карбамида. Объемное соотношение КГФ: бензол, весовое соотношение КГФ: карбамид составляли соответственно 1:1,5 и 1:4. Выделенный этим методом жидкий парафин представляет собой смесь предельных углеводородов нормального и изо-строения с примесью циклических углеводородов.

Жидкий парафин КГФ после соответствующей сернокислотной очистки имел показатели, приведенные в таблице 4.4.

Флюоресцентно-индикаторный метод определения группового состава очищенного жидкого парафина показал отсутствие в нем ароматических углеводородов.

Средняя проба жидкого парафина была подвергнута хроматографическому исследованию с целью установления его индивидуального и углеводородного состава. Анализ проводился на хроматографе фирмы «Хитачи» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 1,8 м., диаметром 1 мм., заполненной хромосорбом W (80-100 меш.), на которую нанесено 10% жидкой неподвижной фазы силиконового эластомера SE-30.

Так как исследуемый парафин имеет широкий фракционный состав, анализ его проводился с программированием температуры колонки, что дало возможность разделить компоненты смеси более четко, чем при работе в изотермических условиях и сократить продолжительность анализа.

Программирование температуры велось от 100 до 300<sup>0</sup>С со скоростью 7,5<sup>0</sup>С/мин.

В качестве газа-носителя применялся гелий, расход которого через колонку составлял 12 мл/мин. при давлении на входе 1,5 атм. Объем вводимой пробы 0,5 мкл. Эффективность колонки в этих условиях составляла 1700 т.т. В работе в качестве модельного углеводорода был использован индивидуальный н-гексадекан с показателями:  $d_4^{20}$  - 0,7720-0,7740, молекулярный вес 226,4,  $n_D^{20}$  - 1,4335-1,4345, температура кристаллизации – 16,5-18<sup>0</sup>С, температура кипения 285,5-287,5<sup>0</sup>С.

Качественная расшифровка хроматограммы производилась на основании линейной зависимости температуры удерживания от числа

углеродных атомов в гомологическом ряду, а также с помощью индивидуальных нормальных алканов методом сравнения их времени удерживания с компонентами анализируемой пробы.

Для количественной оценки хроматограммы были сняты отдельно, без ввода пробы базовой линии при тех же условиях, что и хроматограмма. Такая необходимость была вызвана тем, что при анализе с программированием температуры происходит увеличение улетучивания жидкой фазы с поверхности адсорбента и базовая линия соответственно имеет вид кривой, которую трудно провести, особенно в тех случаях, когда компоненты смеси недостаточно четко отделяются друг от друга. Полученная таким образом базовая линия позволила произвести качественную оценку компонентов с большой точностью.

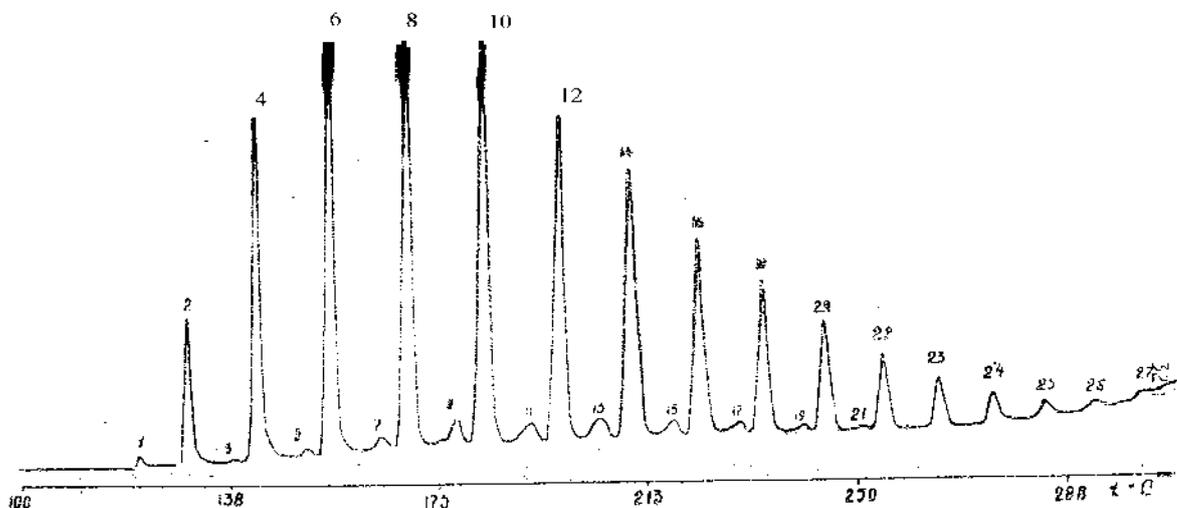
Количество каждого компонента смеси рассчитывалось по площадям пиков методом внутренней нормализации. Расчет площадей пиков производился путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Поправочные коэффициенты к площади пиков не вводились, так как для парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов выше  $C_8$  они мало отличаются друг от друга и очень близки к единице для пламенно-ионизационного детектора.

На рисунке 4.1. представлена хроматограмма жидкого парафина, выделенного из КГФ мангышлакских нефтей.

**Таблица 4.4 - Некоторые показатели жидкого парафина КГФ месторождения Аксаз**

Показатели	Жидкий парафин КГФ нефти месторождения Аксаз
Средний молекулярный вес	233
Удельный вес, $d_4^{20}$	0,7731
Температура застывания, $^{\circ}C$	8,5
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4365
Содержание парафинов, % вес	99,95
Элементарный состав, % вес. С	84,92
Н	15,03
<b>Брутто формула</b>	$C_{16},5H_{35}$
Фракционный состав, % вес:	-
Выкипает н.к. 245 $^{\circ}C$	10
251 $^{\circ}C$	20
258 $^{\circ}C$	30
266 $^{\circ}C$	40
274 $^{\circ}C$	50
283 $^{\circ}C$	60
293 $^{\circ}C$	70
305 $^{\circ}C$	80

323 <sup>0</sup> C	90
338 <sup>0</sup> C	95
348 <sup>0</sup> C	97



**Рисунок 4.1 - Хроматограмма смеси жидкого парафина, выделенного из КГФ нефти м.р. Аксаз. Снята в интервале температур от 100 до 300<sup>0</sup>C (10% SE-30 на хромосорбе W 80-100 меш.)**

- 1 – н-С<sub>10</sub>; 2 – н-С<sub>11</sub>; 3 – изо-С<sub>12</sub>; 4 – н-С<sub>12</sub>; 5 – изо-С<sub>13</sub>; 6 – н-С<sub>13</sub>; 7 – изо-С<sub>14</sub>; 8 – н-С<sub>14</sub>;  
9 – изо-С<sub>15</sub>; 10 – н-С<sub>15</sub>; 11 – изо-С<sub>16</sub>; 12 – н-С<sub>16</sub>; 13 – изо-С<sub>17</sub>; 14 – н-С<sub>17</sub>; 15 – изо-С<sub>18</sub>;  
16 – н-С<sub>18</sub>; 17 – изо-С<sub>19</sub>; 18 – н-С<sub>19</sub>; 19 – изо-С<sub>20</sub>; 20 – н-С<sub>20</sub>; 21 – изо-С<sub>21</sub>; 22 – н-С<sub>21</sub>;  
23 – н-С<sub>22</sub>; 24 – н-С<sub>23</sub>; 25 – н-С<sub>24</sub>; 26 – н-С<sub>25</sub>; 27 – н-С<sub>26</sub>; следы

В таблице 4.5. приведен качественный и количественный состав анализируемой смеси жидкого парафина кгф нефти м.р. Аксаз. как видно из таблицы 4.5., анализируемая проба состоит из 87,9% нормальных и 12,1% изо-парафинов и представлена смесью н-алканов от декана до пентадекана. при этом около 70% от общего количества н-алканов составляют углеводороды с<sub>12</sub>-с<sub>17</sub>. на долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10-12%. с дальнейшим увеличением молекулярного веса н-алканов от с<sub>18</sub> до с<sub>25</sub> содержание их в смеси постепенно уменьшается.

**Таблица 4.5 - Результаты хроматографического анализа жидких парафинов, выделенных из КГФ нефти месторождения Аксаз**

№№	Компонент	Содержание в смеси, %
1	н-С <sub>10</sub>	0,27
2	н-С <sub>11</sub>	3,30
3	изо-С <sub>12</sub>	0,44
4	н-С <sub>12</sub>	8,10
5	изо-С <sub>13</sub>	1,01
6	н-С <sub>13</sub>	10,9
7	изо-С <sub>14</sub>	1,53
8	н-С <sub>14</sub>	11,9
9	изо-С <sub>15</sub>	1,93
10	н-С <sub>15</sub>	11,93
11	изо-С <sub>16</sub>	1,97
12	н-С <sub>16</sub>	10,80
13	изо-С <sub>17</sub>	1,97
14	н-С <sub>17</sub>	9,36
15	изо-С <sub>18</sub>	1,40
16	н-С <sub>18</sub>	6,86
17	изо-С <sub>19</sub>	0,92
18	н-С <sub>19</sub>	4,97
19	изо-С <sub>20</sub>	0,62
20	н-С <sub>20</sub>	3,39
21	изо-С <sub>21</sub>	0,31
22	н-С <sub>21</sub>	2,42
23	н-С <sub>22</sub>	1,63
24	н-С <sub>23</sub>	1,01
25	н-С <sub>24</sub>	0,62
26	н-С <sub>25</sub>	0,44
27	н-С <sub>26</sub>	Следы

Таким образом, результаты исследования химической природы жидкого парафина КГФ нефти месторождения Аксаз позволяют заключить, что он является смесью различных парафиновых углеводородов и может служить качественным и перспективным сырьем для исследования реакции окисления и этерификации жидких парафинов.

#### 4.4.2.2 Окисление жидких парафинов КГФ из нефти месторождения Аксаз

Окисление жидкого парафина КГФ из нефти месторождения Аксаз проводили на лабораторной установке барботажного типа, состоящей из стеклянного реактора, обратного холодильника, газовых часов, реометра,

поглотителей для осушки и очистки воздуха, ловушки для улавливания унесенного воздухом углеводорода.

В ходе окислительного процесса отбирались пробы для определения перекисных, карбонильных, кислотных и эфирных чисел по общепринятым методикам на универсальном иономере ЭВ-74. В качестве катализатора брали двуокись марганца  $MnO_2$ .

Для нахождения оптимальных условий окисления смеси парафиновых углеводородов КГФ нефти м.р. Аксаз с целью достижения максимального выхода карбоновых кислот и оксикислот нами было проведено исследование влияния температуры, скорости подачи воздуха, количества катализатора и длительности процесса.

При повышении температуры скорость образования эфироподобных веществ была больше, чем скорость образования кислот. Скорость образования карбонилсодержащих соединений с увеличением продолжительности окисления при разных температурах имеет тенденции к повышению, однако общее содержание их в оксидате намного меньше, чем смеси кислот и эфироподобных веществ.

Влияние температуры окисления на выход карбоновых кислот, оксикислот и их качество, показано в таблице 4.6, из которой видно, что наибольший выход карбоновых кислот наблюдается при температуре  $140^{\circ}C$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода карбоновых кислот и возрастанию содержания высокомолекулярных продуктов с низкими качествами.

При больших скоростях подачи воздуха более интенсивно идет образование кислот и эфироподобных веществ, а содержание карбонилсодержащих соединений в оксидате намного уменьшается.

Влияние скорости подачи воздуха на выход и качество карбоновых кислот и оксикислот представлено в таблице 4.7.

Таблица 4.6 - Влияние температуры и продолжительности процесса окисления на выход и свойства окисленных продуктов

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г.				Функциональные числа мг. КОН/г.					Функциональные числа мг. КОН/г.				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
120	0,5	6	14	19	5	-	5	92	-	-	36	0	0	0	0	0
		10	31	58	27	-	15	93	122	29	-	0	0	0	0	0
130	0,5	6	50	86	36	-	30	120	158	38	-	5	-	-	-	-
		10	80	150	70	-	20	144	194	50	-	20	177	312	195	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
150	0,5	3	22	60	38	-	17,5	154	186	-	-	5	0	0	0	0
		6	58	206	148	-	31	166	258	92	-	21	138	368	230	-
		10	92	290	198	-	14	192	324	132	-	54,5	130	410	280	-
160	0,5	3	24	78	48	30	16,4	167	218	51	21	10	148	375	227	58
		10	83	296	252	44	8,5	199	413	214	30	81	145	425	280	70

Таблица 4.7 - Влияние количества подаваемого воздуха на процесс окисления смеси жидких парафинов.

**Выходы окисленных продуктов и их свойства**

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г.				Функциональные числа мг. КОН/г.					Функциональные числа мг. КОН/г.				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
140	0,2	6	18	22	4	15	10	121	129	8	33	0	0	0	0	0
		10	39	60	21	18	21	153	210	57	-	0	0	0	0	0
140	0,33	6	56	144	58	-	31,5	140	184	44	-	3	-	-	-	-
		10	86	148	62	-	22,5	150	214	64	-	15	90	223	133	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
140	0,7	3	29	48	38	47	21	129	213	84	19	0	0	0	0	0
		6	68	120	132	59	35,6	135	239	104	33	11,4	103	302	199	35
		10	100	261	161	-	15,7	169	277	108	16	47	62	199	128	45

**Таблица 4.8 - Свойства карбоновых оксикислот, полученных при окислении смеси жидких парафинов кислородом воздуха при 140<sup>0</sup>С с различным количеством катализатора**

Количество $MnO_2$ , вес. %	Время окисления, час	Оксидат				Выход к оксидату, вес. %	Карбоновые кислоты						Выход к оксидату, вес. %	Оксикислоты						
		Функциональные числа, мг. КОН /г.					Функциональные числа, мг. КОН /г.							Функциональные числа, мг. КОН /г.						
		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	
0,15	3	8	21	13	16,6	8,05	141	-	-	11	1,4542	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	67	120	53	17	34,3	145	210	65	18,6	1,4465	0,8854	6,7	125	287	162	29,7	1,4680	-	
	10	107	209	102	18,1	25,3	174	256	82	26,8	1,4461	0,9937	36,9	117	341	224	42,3	1,4678	1,0670	
	15	145	225	80	20,3	16,6	201	308	107	44,8	1,4420	0,7810	70	115	463	270	44,8	1,4560	1,0056	
0,5	3	25	45	13	16,7	150,6	139	190	51	13	1,4535	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	84	158	78	20,4	50	144	222	78	18	1,4456	0,8579	12,6	125	354	222	43	1,4631	-	
	10	117	269	152	34	20,6	150	251	101	21,5	1,4490	0,9313	29,4	100	378	258	48	1,4651	1,0892	
	15	134	337	203	31,9	19,3	160	269	109	24	1,4490	0,9389	55,4	112	394	282	62	1,4685	1,0640	
1	3	25	41	18	13,3	16,3	135	229	94	24	1,4531	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	68	124	56	21	36,4	142	263	121	26	1,4528	0,9534	10,2	96	330	234	28	1,4558	-	
	10	105	224	119	27	13,6	150	281	131	12,6	1,4488	0,9215	21,7	83	356	273	32	1,0056	1,0670	

Полученные данные показывают, что для получения карбоновых кислот с высоким выходом оптимальным значением для скорости подаваемого воздуха является 0,5 л/час на 1 г. сырья при 6 часовой продолжительности окисления. Повышение скорости подачи воздуха способствует образованию оксикислот.

Из данных, приведенных в таблице 4.8, вытекает, что через 6 часов окисления при количестве катализатора 0,5% на загрузку (при котором выход карбоновых кислот является максимальным), содержание в смеси оксикислот составляет всего 12,6%. При малом количестве катализатора (0,15%) через 5 часов окисления выход оксикислот достигает 70% от оксидата.

Содержание карбоновых кислот в оксидате очень сильно зависит от временного фактора. С увеличением продолжительности окисления при всех изученных условиях выход карбоновых кислот в начальный период реакции быстро растет, а затем, пройдя через максимум, почти столь же быстро падает.

Наряду с каталитическим окислением смеси жидких парафиновых углеводородов мангышлакских нефтей проводились в аналогичных условиях исследования по окислению указанного сырья в отсутствие катализатора. При этом установлено, что без катализатора, при прочих равных условиях (температура 140<sup>0</sup>С, скорость подачи воздуха 0,5 л/час на 1 г. сырья), в течение 15 часов окисление практически не начинается. Анализ пробы, отобранной через 15 часов, показал кислотное число в мг КОН/г. сырья, равное нулю. Только через 18 часов окисления кислотное число оксидата стало равно 30 мг. КОН/г. сырья, в то время как в присутствии катализатора через 15 часов кислотное число оксидата достигает 133-151 мг. КОН/г. продукта.

#### **4.4.2.3 Этерификация продуктов окисления жидких парафинов**

Этерификацию продуктов окисления жидких парафинов со следующими показателями: кислотное число 144 мг, эфирное число 78 мг., число омыления 222 мг., карбонильное число 18 мг. КОН/г. проводили взаимодействием с абсолютированным этиловым спиртом в присутствии катализатора КУ-2 в среде сухого бензола нагреванием до 100-110<sup>0</sup>С до прекращения выделения воды на аппарате Дина-Старка.

По окончании реакции отфильтровывали катализатор, отгоняли непрореагировавший этиловый спирт и растворитель — бензол. Строение полученного светлого вязкого вещества устанавливали с помощью ИК-спектроскопии. В спектрах с большой интенсивностью выявлены полосы с частотой поглощения в области 3400 и 1100, 1230, 1730, 1380 и 1450 см<sup>-1</sup>, характеризующие соответственно гидроксильную, карбонильную, эфирную, алкильную и метиленовую группы, что говорит о принадлежности этих веществ к классу сложных оксиалкиловых эфиров жидкого парафина.

Проведенные лабораторные испытания продуктов этерификации этиловым спиртом оксидата жидкого парафина, показали, что происходит незначительный эффект изменения температуры застывания по отношению к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимому ТОО «АНПЗ», в

пределах 1-2<sup>0</sup>С. Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы.

#### **4.4.3 Свойства продуктов реакция окисления и этерификация твердого парафина и отходов производства полиэтилена и полипропилена**

О механизме окисления и этерификации продуктов окисления низкомолекулярных парафиновых углеводородов и жидких парафинов изложено в предыдущих разделах 4.4.1. и 4.4.2.

Механизм окисления высокомолекулярных парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий [266 – 272].

Объекты нашего исследования – твердые промышленные парафины: «воск» - низкомолекулярный полиэтилен, «атактика» - низкомолекулярный атактический полипропилен и твердый парафин, являются высокомолекулярными углеводородами, также можно их отнести к низкомолекулярным олефиновым полимерам. поэтому мы обратились к литературным данным об окислении полиолефинов [218, 219, 276 – 282].

Реакция окисления полимеров включает те же элементарные стадии, что и окисление низкомолекулярных парафиновых углеводородов. Однако, специфика полимерного состояния значительно изменяет вклад отдельных стадий в общий процесс.

При умеренных температурах, ниже 200<sup>0</sup>С, практически весь кислород, вступающий в реакцию с полимером, проходит через стадию образования гидроперексинных групп, так как длина кинетических цепей обычно достаточно велика, и образование кислородсодержащих продуктов на стадии обрыва цепи можно не учитывать [281 – 282].

По вопросу изучения механизма процесса окисления низкомолекулярных полимеров олефинов проведено большое количество работ, но до настоящего времени он остается до конца не решенным, хотя в этой области и достигнуты большие успехи [280 – 282].

Нами для исследования выбраны твердый промышленный парафин с температурой плавления 45<sup>0</sup>С (индивидуальные n-парафиновые углеводороды состава C<sub>15</sub>-C<sub>24</sub>) с чистотой 99,5% производства Новочеркасского завода синтетических продуктов, а также относящиеся к твердым парафинам низкомолекулярных отходов производства полиэтилена, так называемый «Воск», и низкомолекулярный отход производства полипропилена — атактический полимер «Атактика».

Окисление выбранных твердых парафинов проводилось в следующих условиях: в качестве катализатора брали двуокись марганца MnO<sub>2</sub>, скорость подаваемого воздуха 0 5 л/час на 1 г. сырья при количестве катализатора 0,5% на загрузку. Окисление проводили в течение 6 часов при 140<sup>0</sup>С в растворе гептана, нонана.

Этерификацию продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» проводили с этиловым спиртом в среде бензола в присутствии катализатора КУ-2 в течение 4 часов при 90<sup>0</sup>С в стеклянной колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, при перемешивании.

Строение синтезированных сложных оксифирных соединений твердых промышленных парафинов (твердый парафин, воска, атактика) устанавливали с помощью прибора ИК-Фурье спектрометра LR-200, Termo Nicolet. Как видно, из рисунков 4.2., 4.3., 4.4., в ИК-спектрах со средней интенсивностью выделены полосы с частотой поглощения в области 1715, 1719, 1720 см<sup>-1</sup>, относящиеся к С=О-группе алифатических сложных эфиров, 1463, 1462, 1467 см<sup>-1</sup>, относящиеся к метиленовой группе при  $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$ , и 1377 см<sup>-1</sup>, относящаяся к симметричному  $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

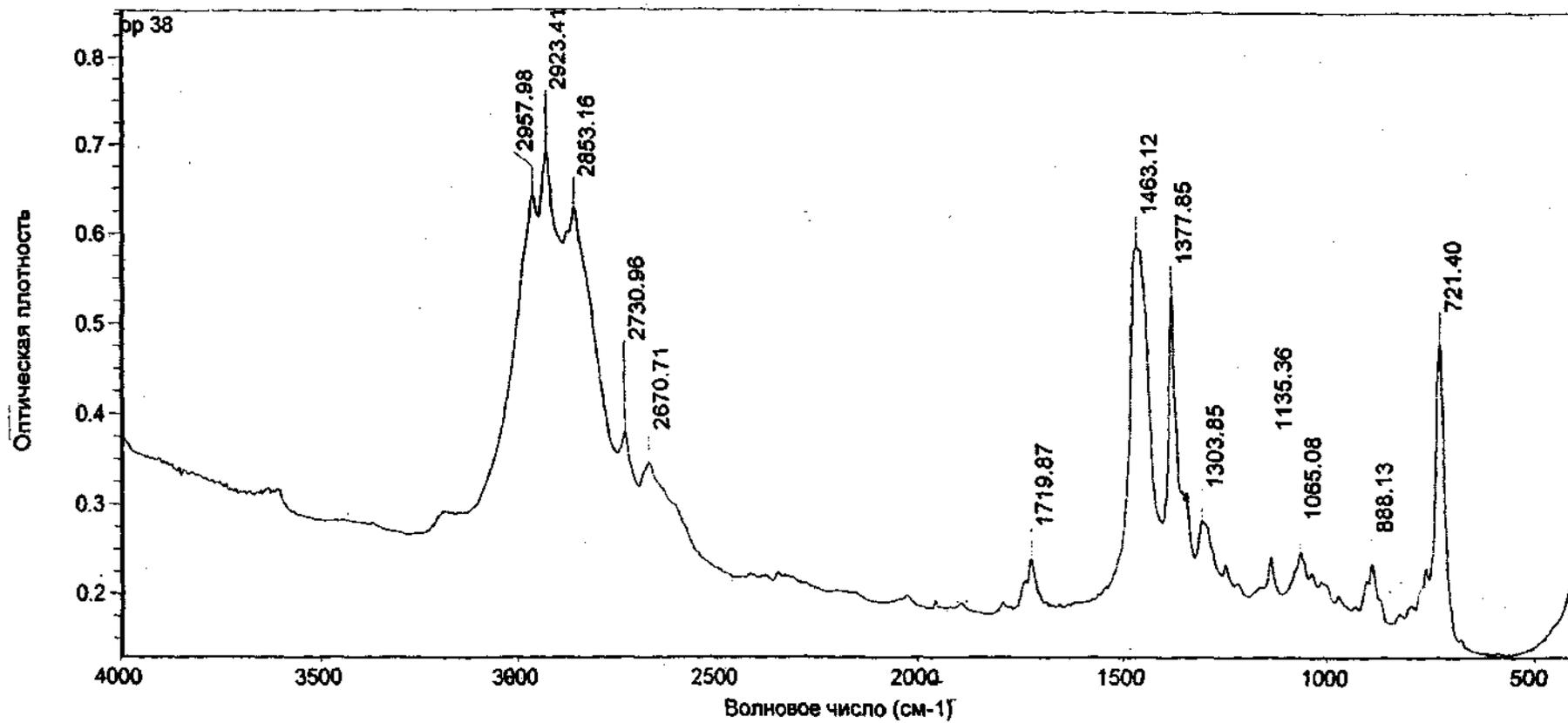
деформационному колебанию алифатической — СН<sub>3</sub>-группы, которая согласуется с данными [281 – 284].

Таким образом, в результате этерификации продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» по данным ИК-спектроскопических исследований можно предположить, что в молекулах этих высокомолекулярных соединений образуются сложноэфирные функциональные группы, поэтому их можно рассматривать, как сополимеры этилена или пропилена с винилацетатом.

#### **4.4.3.1 Исследование депрессорных свойств продуктов окисления и этерификации твердых парафинов на температуру застывания летнего дизтоплива, выпускаемого ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»**

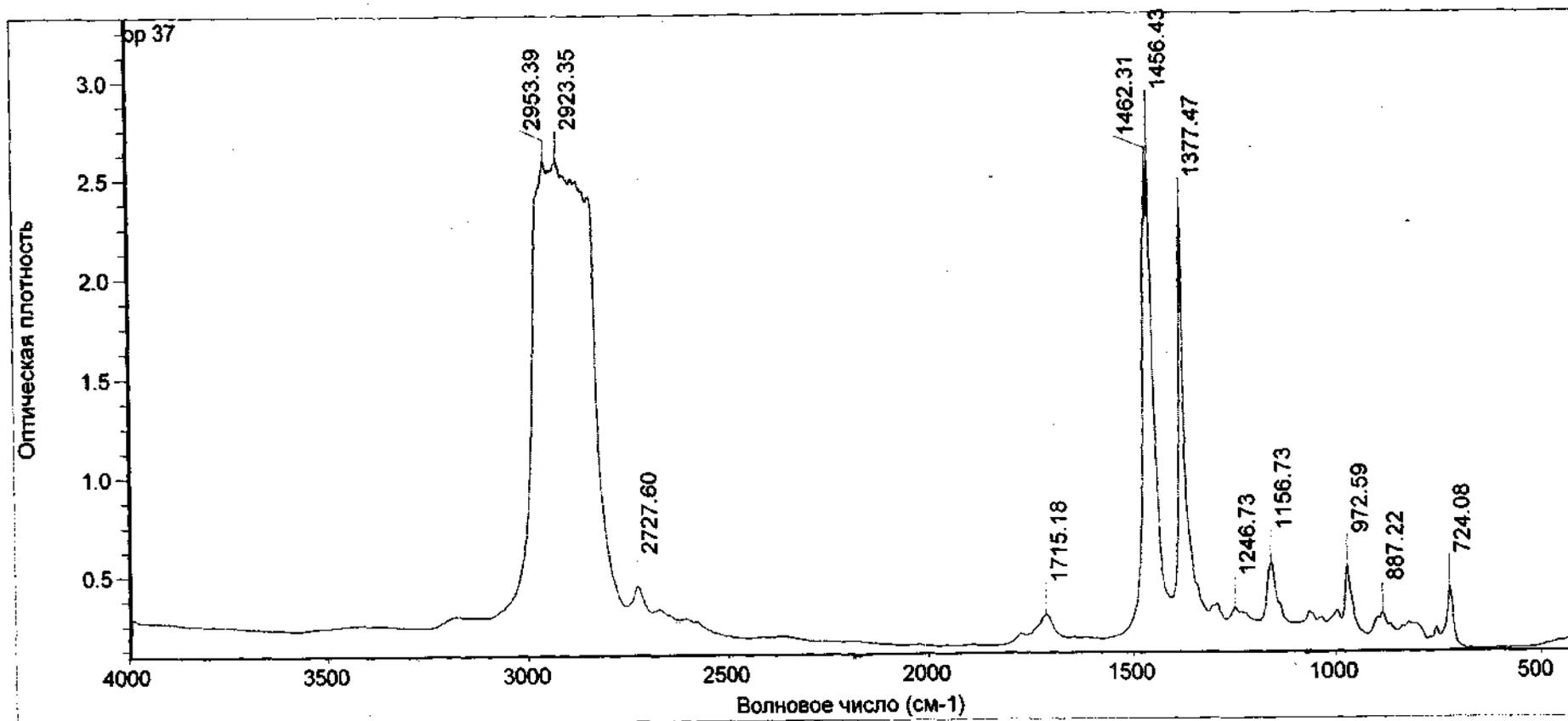
Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефтей, топлив и масел является использование депрессорных присадок. Это вещества, при введении которых в малых дозах (обычно 0,05-0,10%) достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести при низких температурах. В отличие от всех других способов, это направление обеспечивает рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение низкотемпературных свойств различных нефтепродуктов и нефти [247, 250, 261, 285].

В работах [286-288], посвященных особенностям применения дизельных топлив зимой, показано, что нефтеперерабатывающими заводами России вырабатывается в основном летнее дизельное топливо — 89% от общего объема производства, зимнее — 10%, арктическое — 1%. Потребность в низкозастывающих дизельных топливах удовлетворяется лишь на 40%. Дефицит в зимних сортах топлива заставляет потребителей использовать смеси летнего дизельного топлива с бензином или керосином. Это приводит к снижению цетанового числа, вязкости, увеличению износов топливной аппаратуры и двигателя.



Чт Июн 09 11:26:23 2005 (GMT+07:00)

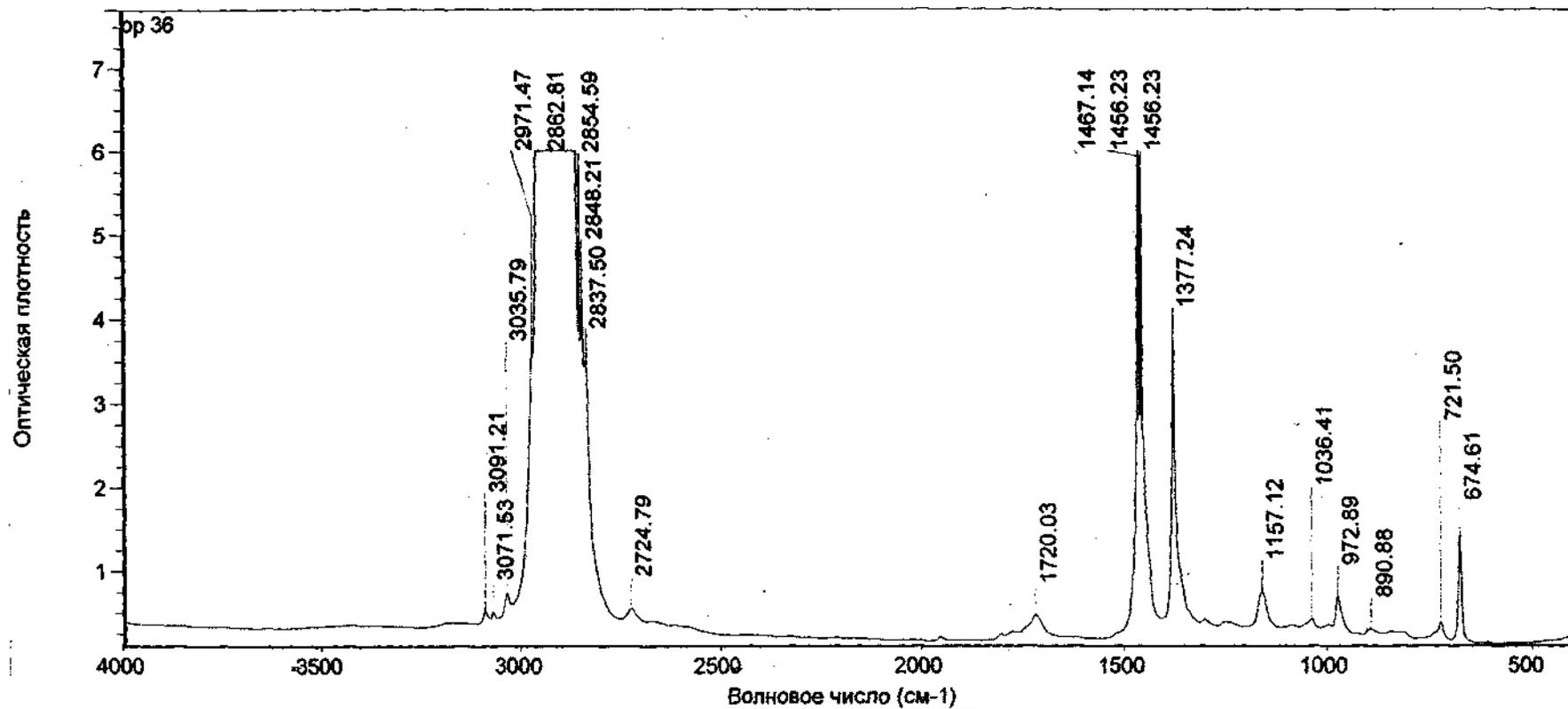
Рис. 4.2 - ИК-спектр этерификации продуктов окисления твердого парафина



Чт Июн 09 11:04:44 2005 (GMT+07:00)

ПОИСК ПИКОВ:

Рис. 4.3 - ИК-спектр этерификации продуктов окисления «Воска» (низкомолекулярного полиэтилена)



Чт Июн 09 11:16:56 2005 (GMT+07:00)  
 ПОИСК ПИКОВ:

Рис. 4.4 - ИК-спектр этерификации продуктов окисления «Атактики» (низкомолекулярного полипропилена)

Среди депрессорных присадок к летним дизельным топливам большую долю составляют сополимеры этилена, эффективно понижающие температуру застывания и предельную температуру фильтруемости. В РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина разработана композиция присадки ДАКС-Д с диспергирующей добавкой Б-5 (9:1 масс.), существенно улучшающая низкотемпературные характеристики летних дизтоплив [289]. В Тюменском государственном нефтегазовом Университете путем модификации поликонденсационных депрессорных присадок ТюмИИ77 получена высокая эффективность в дизельных топливах [285]. В качестве депрессорной присадки к дизельному топливу использовали сополимеры этиленметилметакрилата и этиленбутилметакрилата в композиции с сополимером этиленвинилацетата [290].

Как подтверждено ИК – спектроскопическими данными (рис.4.2. – 4.4.), синтезированные нами высокомолекулярные композиционные соединения имеют в своем составе сложноэфирные группы, их можно рассматривать подобно как сополимеры этилена с этилацетатом при этерификации с этиловым спиртом продуктов окисления твердого парафина и «Воска» (низкомолекулярный полиэтилен) и как сополимеры пропилена с этилацетатом в случае «Атактики» (низкомолекулярный полипропилен). Многие депрессорные присадки, понижающие температуру застывания дизтоплива, имеют в своем составе сложноэфирные группы [285 – 287, 289 – 291], поэтому можно предполагать, что синтезированные нами соединения (раздел 4.4.3) могут проявить депрессорные свойства на температуру застывания нефтепродуктов.

Депрессорные свойства синтезированных соединений мы испытывали в лабораторных условиях на дизельном топливе ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», который выпускает три сорта дизельных топлив:

1. ДЗп-0,2 по ТУ 38.101889-00
2. ЛД-0,2 по ТУ 38.001355-99
3. Л-0,2-62 высший сорт по ГОСТ 305-82.

Для испытания нами выбрано летнее дизельное топливо ЛД-0,2, выпускаемое ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Синтезированные продукты нами зашифрованы следующим образом:

1. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердого промышленного парафина – «П».
2. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полиэтилена – Воск.
3. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полипропилена – «Атактика».

Лабораторные испытания депрессорных свойств проводили в лаборатории технологии транспортировки нефти Атырауского Института нефти и газа по методике [274, 275, 292]. Результаты испытаний представлены в таблице 4.9.

**Таблица 4.9 - Результаты испытаний депрессорных свойств синтезированных соединений на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ»**

№№	Название депрессорных присадок	Содержание присадки в дизтопливе, % масс.	Температура, °С		
			помутнения	начала кристаллизации	застывания
1.	Без присадок	0	+8	+4	-1,5
2.	Атактика	0,01	+7	+3	-2
	-«-	0,1	+5	+3	-4
	-«-	0,2	+5	+1,5	-4
	-«-	0,5	+5	+2	-4
3.	Воск	0,01	+7	+3	-2
	-«-	0,1	+8	+4	-2
	-«-	0,5	+5	+1,5	-4
4.	П	0,01	+8	+4	-1
	-«-	0,1	+7	+3	-2
	-«-	0,5	+5	+1,5	-4

Как видно из таблицы, разработанные нами депрессорные присадки дают положительный эффект на температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», при содержании их в дизтопливе от 0,1-0,5%. Среди них более эффективные депрессорные свойства показывает депрессатор «Атактика». Это можно объяснить предположением, что «Атактика» - низкомолекулярный полипропилен, содержащий сложноэфирные ацетатные группы, имеющий большой молекулярный вес и хорошо растворяющийся в дизтопливе из-за разветвленной структуры [264] и действует, как сополимер пропилена с винилацетатом.

На основании полученных положительных результатов наших исследований нами рекомендовано новое вещество «Атактика» (приложение Б), как депрессатор, понижающий температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», который намного улучшает качества летнего дизтоплива ЛД-0,2 (ТУ 38.001355-99).

Для создания рекомендуемой депрессорной присадки не требуется дорогое сырье, так как атактический полипропилен является отходом производства полипропилена, первичный спирт, такой как этиловый спирт, очень доступны, кроме того, технология получения депрессора очень проста: 1. Реакция окисления проводится в присутствии доступных марганцевых катализаторов; 2. Реакция этерификации также не требует дорогих катализаторов.

Таким образом, результаты исследования по разделу 4 показывают, что в настоящее время описаны сотни соединений, обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые

соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры. Особенно широкое распространение получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. Одно из первых мест занимают сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными торговыми названиями: пирадин-20, 25, 70; А-110Х, 504Х, 804Х и т.д. Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Во-вторых, это азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламиды, алкиламидины, алкилизомочевина, алкилцианидины. При всем многообразии структур присадок к нефтепродуктам можно выделить три общих признака: 1) Все присадки обладают большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых n-парафинов, содержащихся в топливах. 2) Макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. 3) Все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальными веществами.

## ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИЮ АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ

### Раздел 1 Оценка состояния и степени деградации и прогноз изменений растительно-почвенного покрова Атырауской области

Для обеспечения сложной процедуры комплексной геоэкологической оценки конкретной природно-техногенной системы необходимо, зонирование оцениваемой территории по величине допустимой техногенной нагрузки.

Среди регионов и зон особого экологического напряжения Казахстана особое место занимает рассматриваемая часть Прикаспийского региона в административных границах Атырауской области. Экологическая ситуация здесь формируется под влиянием природных и антропогенных факторов - регрессия и трансгрессия Каспийского моря, находящиеся в тесной связи с составными частями почвенно-растительного покрова, дикой фауны и водным балансом, с объемами и интенсивностью нефтегазодобычи и загрязнение окружающей среды.

Наращивание добычи нефти и газа, высокая агрессивность извлекаемого сырья негативно влияют на окружающую среду. Идет процесс интенсивного загрязнения атмосферы, поверхностных и грунтовых вод, а через них почвенного и растительного покрова, в которых накапливаются тяжелые металлы, радионуклиды, нефтепродукты и другие вредные вещества.

Не менее разрушительные последствия на природные экосистемы производят при строительстве внутрипромысловых коммуникаций, а также магистральных водо-, газо- и нефтепроводов, линий электропередач и других элементов инфраструктуры.

Большая часть площади кормовых угодий (пастбищ) выводится из строя неорганизованным движением автотранспорта. По данным государственного учета земли в общественном производстве во всех категориях землепользователей около половины сельскохозяйственных угодий подвержено эрозии.

Резко континентальный климат, бедность растительных сообществ, все увеличивающиеся антропогенные нагрузки на природную среду способствуют возникновению экологически критических ситуаций в регионе [39-62], [63-107]. В этих условиях необходимо было оценить изменения почвенно-растительного покрова Атырауской области. И получены необходимые результаты.

Приведенные в литературе данные в главе 1, подразделах 1.2 и 1.3 свидетельствуют, что эти исследования проводились не систематично и на основании этих данных трудно определить зональность нарушений почвенно-растительного покрова и факторы риска по Атырауской области. В связи с этим нам необходимо было изучить и оценить состояние степени деградации и дать прогноз изменений растительно-почвенного покрова Атырауской области. Основные результаты проведенных исследований по

данному главу опубликованы в трех книгах [167, 168, 295] и других публикациях [203, 204, 296 – 314].

## **1.1 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И РАЙОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ**

Атырауская область расположена на западе Республики Казахстан (РК) и граничит на севере с Западно-Казахстанской, на востоке с Актюбинской, на юго-востоке с Мангистауской областями Казахстана, на западе - с Астраханской областью России, а на юге и юго-востоке омывается водами Каспийского моря. Общая площадь составляет 118,6 тыс. км<sup>2</sup>.

Согласно физико-географическому районированию на территории области выделены две провинции: Узень-Урало-Эмбинская и Атырауская. Территория Атырауской провинции совпадает с южной частью Прикаспийской низменности, большая часть которой лежит ниже уровня океана (от 0 до -28 м.). К северо-востоку и востоку равнина немного поднимается (от 0 до 100 м.). На севере низменности возвышается Индерское поднятие (52 м. абсолютной высоты) в виде множества соляных куполов, образовавшихся от выпирания глубинных залежей каменной соли. На крайнем юго-востоке Прикаспийская низменность переходит в плато Устюрт, представляющее собой приподнятую равнину, местами расчлененную размытыми ложбинами, с абсолютными отметками 100-150 м. Узень-Урало-Эмбинская провинция занимает северо-восточную часть Прикаспийской равнины. Рельеф провинции равнинный, с невысокими возвышенностями, асимметричными долинами, песчаными массивами и солеными озерами. Преобладают увалистые водораздельные пространства, местами очень плоские.

По природно-сельскохозяйственному районированию область входит в полупустынную и пустынную зоны. В пустынной зоне выделяется три округа: Нарынский, Эмбинский и Приморский, в полупустынной один – Уилский. Нарынский округ расположен в пределах Курмангазинского, западной части Исатайского и Индерского районов. Основная часть поверхности равнины этого округа сложена песчаными и отчасти суглинистыми верхнехвалынскими отложениями. Это осадки морских трансгрессий древнего Каспия и образованная ими поверхность представляет собой первичную морскую равнину, но на значительных пространствах рельеф ее преобразован пустынными агентами, особенно ветром. Здесь получили распространение эоловые формы рельефа. Левобережье реки Урал представлено глинистой равниной с небольшим участием песков.

В Эмбинский возвышенно-равнинный округ на бурых защебненных и солонцеватых почвах входят восточные части Кзылкогинского и Жылыойского районов. В почвенном покрове преобладают бурые, солонцеватые, супесчаные и суглинистые почвы в комплексе с солонцами и в сочетании с лугово-бурными солонцеватыми почвами. На увалах и холмах - останцах на маломощном элювии коренных пород формируются бурые

щебнистые и каменистые почвы, а по западинам и котловинам сорос - лугово-болотные солончаковые и солончаки. По долине реки Эмбы на пойменных террасах распространены пески. В пойме по понижениям разного уровня развиты аллювиально-луговые болотные и лиманно-луговые засоленные почвы.

Приморский низменно-равнинный округ расположен на территории восточной части Индерского и Махамбетского, западной части Кзылкогинского, Макатского и Жылыойского районов. Основную часть поверхности равнины округа определяют литологические разнообразия, главным образом, озерно-морские засоленные отложения, которые были неоднократно перекрыты и переотложены в результате аллювиальных процессов, протекающих стадийно в периоды регрессий хвалынского и частично послехвалынского морей. Эти отложения и служат наиболее распространенными почвообразующими и подстилающими породами Прикаспийской низменности. На водораздельных равнинах междуречий часто встречаются понижения рельефа - лиманы, для которых характерны лиманно-луговые почвы. По северо-восточному побережью широкой полосой распространены приморские солончаки, в которых почвообразовательный процесс очень слаб и подвержен двум динамичным противоположно направленным факторам: затоплению и опустыниванию.

Уилский округ занимает небольшую крайнюю северо-восточную часть области в пределах Кзылкогинского района. Территория округа сложена в основном меломергельными породами верхнемелового возраста, на которых небольшими пятнами встречаются палеогеновые песчано-глинистые отложения. Покровные четвертичные отложения отличаются ничтожной мощностью. Степень солонцеватости почв увеличивается с уменьшением мощности рыхлого покрова и появлением на небольшой глубине водоупорных соленосных глинистых прослоев. В речных долинах развиты комплексы луговых солончаков и солонцов.

Климат области формируется под преобладающим влиянием арктических, иранских и туранских воздушных масс. В холодный период года здесь господствуют массы воздуха, поступающие из западного отрога сибирского антициклона, в теплый период они сменяются перегретыми тропическими массами из пустынь Средней Азии и Ирана. Под влиянием этих воздушных масс формируется резкоконтинентальный, крайне засушливый тип климата. На территории области выделяются два агроклиматических района. Сухой жаркий район охватывает основную территорию области. Район расположен в пределах Курмангазинского, Исатайского, Махамбетского, Индерского, юго-запада Кзылкогинского, Макатского и Жылыойского административных районов. Продолжительность безморозного периода 165-200 дней. Лето жаркое, сухое. Средняя температура июля 25-26<sup>0</sup>С. Средняя температура января -8-12<sup>0</sup>С. Среднее годовое количество осадков не превышает 150 – 170 мм. Очень сухой умеренно жаркий район занимает северо-восточную часть области и включает в себя большую часть Кзылкогинского и крайний северо-восток Жылыойского районов. В этом районе средняя температура июля +24,5-25,5<sup>0</sup>С и января -12 – 13<sup>0</sup>С. Среднее годовое количество осадков не

превышает 200 мм. К неблагоприятным явлениям погоды, которые наблюдаются на территории области, относятся суховеи, пыльные и песчаные бури, сильные ветры, туманы, метели, температурные инверсии.

Таким образом, климат Атырауской области довольно суровый, гидрометеорологические условия определяют не только аридность (сухость) этого региона, но и способствуют увеличению содержания вредных примесей в воздухе, в первую очередь пылевых частиц и веществ, выбрасываемых промышленностью и транспортом.

Атырауская область обладает уникальными полезными ископаемыми широкого спектра, главным образом, углеводородного сырья, представленными месторождениями надсолевой и подсолевой нефти с сопутствующими газами. Особый интерес представляет уникальное подсолевое Тенгизское месторождение нефти, разработка которого начата в последние годы, а также перспективные залежи нефти и газа под морским дном Северо-Восточного Каспия. Уникальный комплекс химического сырья области связан с Индерским и Сатимолинским соляно-купольными поднятиями, основными составляющими которых являются боратовые руды, калийные соли, соединения магния, кальция, брома, поваренная соль и сопутствующие рассеянные и редкие элементы. Район Индерского соляно-купольного поднятия располагает ресурсами строительных материалов, позволяющими развивать промышленность строительных материалов, призванную уменьшить их дефицит в масштаба области и республики.

## 1.2 Природные экологические системы

Разработка типологической классификации экосистем и выявление их разнообразия в области проведена с целью систематизации природно-территориальных объектов.

Наиболее существенная информация получена при анализе карт почв и растительности, а также при выборке всего разнообразия растительных сообществ, в том числе их антропогенных модификаций.

Экосистемный анализ предполагает характеристику и оценку состояния обобщенных ландшафтно-биологических систем, основой функционирования которых являются почвенные и растительные компоненты (растительные сообщества).

В результате всестороннего анализа имеющихся материалов в Атырауской области выделены 12 крупных классов экосистем, 98 групп и 467 элементарных экосистем (табл.1.1). Полученные материалы наиболее подробно характеризуют растительный покров (типы пастбищ, ассоциации растительности), их сочетания на местности и почвенный покров.

Наиболее разнообразны зональные полукустарничковые экосистемы (V и VI класс), содержащие 74-75 элементарных экосистем и 11, 7 групп экосистем соответственно. Они представлены на полугидроморфных и автоморфных бурых и песчаных, реже светло-каштановых почвах непромывного и периодически промывного режима на равнинах, в том числе на мелкобугристых и бугристых заросших песках.

Первое место по биоразнообразию занимает класс VI - гемипсаммофитных и псаммофитных полукустарничков и полукустарников (преимущественно разных видов полыней) на песках относительно заросших с грунтовыми водами, не доступными для корневых систем растений. Vegetация полностью зависит от атмосферной влаги. Биоразнообразие в классе: 7 групп и 75 элементарных экосистем, а общий видовой состав, оцененный только предварительно, составляет около 150 видов. Среди элементарных экосистем наиболее разнообразны лерхополынники с боялычем, осочкой вздутоплотной, еркеком, тырсыком, иногда засоренные адраспаном, итсигеком, эбелеком, шагыром.

На втором месте по биоразнообразию стоит класс V галофитных и ксерогалофитных полукустарничков на автоморфных периодически промывных и непромывных зональных бурых почвах солончаковых и солонцеватых, солонцах и солончаках. Биоразнообразие в классе: 11 групп экосистем, 74 элементарных экосистемы, 75-100 видов высших растений. Типична более упрощенная структура сообществ (ярусность), фитоценотическая мозаичность и более низкая урожайность по сравнению с классом VI. Типичны солончаковые полынники, бюргунники, итсигечники. Наиболее разнообразны сообщества полыней (белоземельной, черной, селитряной), в том числе многочисленные чернополынники на солонцах.

Широко и разнообразно представлен в области также класс VII - псаммофитных многолетних трав (и сорнотравья на их месте) на автоморфных песчаных почвах периодически промывного режима, и суглинисто-супесчаных бурых и светлокаштановых почвах иногда с близким залеганием грунтовых вод или подтопленных. Разнообразие класса: 18 групп экосистем и 73 элементарных экосистемы. Видовое разнообразие свыше 150 видов. Среди растительных сообществ разнообразны еркечники (21), киячники (7), адраспанники (6) и целая группа пионерных и сорнотравных экосистем (18). Есть ценные ресурсно-сырьевые заросли: солодковые, бессмертниковые, жантаковые.

Для целей анализа экологического состояния особый интерес представляют экосистемы однолетников: галофитный однолетнетравянистый класс X - на гидроморфных почвах промывного режима, приморских солончаках, солонцах (14 групп и 55 элементарных экосистем); класс XI - гемигалопсаммофитный однолетнетравянистый эфемеровый и однолетнезлаковый, сорнотравный на солончаках и солончаковатых почвах (4 группы и 19 экосистем) и класс XII - псаммофитный однолетнетравянистый или сухосолянковый на песках и супесях непромывного режима (8 групп и 34 экосистемы). Это наиболее ранимые и неустойчивые экосистемы, часто считающиеся антропогенными, синантропными, кратковременными и динамичными, особенно при отсутствии в них многолетников и деградации почв.

Особый хозяйственный интерес представляют экосистемы гидрофитной многолетнезлаковой (крупнозлаковой в том числе) растительности - класс IX - на луговых и лугово-болотных почвах полугидроморфных и гидроморфных (11 групп и 43 экосистемы).

Таблица 1.1 - Выделение классов экосистем по территории  
Атырауской области

№№ клас са	Наименование	Площадь, га			Кол-во груп п экосисте м в классе
		общая	в т.ч. затопляем ая	% от площад и области	
I	Галофитный кустарниковый гидроморфный	147219	44806	1,24	3
II	Галопсаммофитный кустарниковый, полугидроморфный	21132		0.18	3
III	Псаммофитный кустарниковый автоморфный	564363	5396	4.8	6
IV	Галофитный полукустарничковый, гидроморфный на солончаках, солонцах, бурых почвах	1081889	409699	9,11	6
V	Ксерогалофитный полукустарничковый автоморфный на бурых почвах, солонцах и солончаках	3918227	17740	33,52	11
VI	Псаммофитный полукустарничковый автоморфный на светлокаштановых и бурых почвах	3082300	250	26,3	7
VII	Псаммофитный, многолет- нетравянистый автоморф- ный на суглинистых (супесчаных) почвах	463437	550	4,0	18
VIII	Ксерофитный злаковый полуавтоморфный на лугово-светлокаштановых почвах	164820		1.40	6

Продолжение таблицы 1.1

IX	Гидрофитный, злаковый гидроморфный на луговых и лугово-болотных почвах	270376	137309	2,30	11
X	Галофитный однолетнетравянистый полугидроморфный на солонцах и солончаках	615798	90619	5.2	14
XI	Гемипсаммофитный однолетнетравянистый автоморфный на солончаковых почвах	135445		1,14	4
XII	Псаммофитный однолетнетравянистый автоморфный на песках и супесях	405201	29232	3,41	8
	Прочие угодья: соры, голые пески, выходы коренных пород такыры	878453		7,4	

Это тростниковые заросли и болота заливаемых низменностей (9 экосистем), бескильничевые луга приморских равнин и пойм рек (6 экосистем), многочисленные ажречники на обсыхающих луговых солончаках (13 экосистем) и др. Являясь ценными сенокосными угодьями, они в настоящее время частично обсыхают (поймы), а также гибнут при трансгрессии моря или вновь возникают по новому побережью Каспия, сменяя сарсазанники. Их динамичность в условиях меняющейся прибрежной зоны моря слабо предсказуема из-за недостоверности прогнозирования состояния нового дна моря, засоленности грунтов в зоне подтопления (моряны) и запаса репродуктивных органов (семян, корневищ) луговых злаков.

Значительная пестрота размещения групп экосистем по территории области подтверждается разнообразием условий, микро- и макрокомплексностью природной среды, комплексностью и разнообразием территориальных единиц почвенных, геоботанических и пастбищных условий. Пестрота экотопов и контуров является одним из существенных отличий экосистем. Такие показатели пестротности (комплексности, сочетаемости разных групп экосистем) не выявлялись ранее, например, на имеющихся ландшафтных картах и картах - схемах области, имеющих проектное и целевое назначение.

Проделанная нами работа позволяла выявить взаимосвязи в биокосных экологических системах между биотой, в частности растительностью, и средой обитания и определить на местности размещение и соотношение экосистем, их биоразнообразие в конкретных районах области. Экосистемы наиболее полно индицируют условия среды. По показателям экосистем, в частности по растительности, устанавливается также устойчивость и

адаптированность биотических компонентов к изменению экотопа, к антропогенным воздействиям, к проявлению процессов опустынивания.

На приморских равнинах объединяются сопряженные экосистемы пониженных участков с однолетними солянками, в сочетании с сорами и солончаками, заросшими сарсазаном. В бугристых песках сочетаются кустарниковые сообщества по эловым пескам вершин, шагырники по склонам и котловинам выдувания, гребенщиковые экосистемы в понижениях с близкими (остаточными) грунтовыми водами. На приморских и пойменных лугах объединяются экосистемы заливных, засоленных, песчаных участков и т.д. В ландшафтах участвуют различные типы экосистем, создающие экологические ряды и своеобразные парагенетические комплексы. Парагенетические комплексы песков, например, характеризуются взаимозависимостью создающих их экосистем. Так, на вершинах разбитых бугров рыхлый песок служит своеобразным проводником влаги в соседние понижения, что способствует лучшему их зарастанию. Парагенетические, т.е. развивающиеся совместно, в сопряженных условиях, комплексы экосистем еще не получили своих реальных характеристик, но перспективность такого анализа имеет несомненное преимущество при экологическом районировании. Взаимозаменяемость экосистем в пределах сходных условий: почв, рельефа, влагообеспеченности корнеобитаемых горизонтов, засоленности, сходных условий дестабилизации среды, служит основой прогноза ожидаемой трансформации ландшафтов.

Среди выделенных 12 классов экосистем преобладает ксерогалофитный полукустарничковый на автоморфных почвах, солонцах и солончаках - он распространен на 33,5% территории области - 3918227 га., т.е. около 4 млн. га. Большую площадь занимает также класс псаммофитный полукустарничковый песчаный - 26,3% - 3082300 га. или - 3 млн. га. Третье место принадлежит классу галофитных полукустарничков на гидроморфных солончаках, солонцах и бурых почвах - 9,1% - 1081189 га. или 1,1 млн. га. На долю остальных классов приходится 13,7%. Соры, голые пески, выходы коренных пород, такыры, т. е. территории, не покрытые растительностью, доставляют 7,4% - 0,89 млн. га. Такой характер распределения классов экосистем подчеркивает принадлежность области к зоне пустынь. Наличие светлокаштановых почв на севере с участием злаковых экосистем автоморфного типа - 1,4% - 168,8 тыс. га. характеризует пустынно-степную полосу области. Древесно-кустарниковые экосистемы на гидроморфных и полугидроморфных почвах представлены по долинам рек, приморской равнине и очагами в песках. По площади древесно-кустарниковые заросли составляют 28273 га. (преимущественно по долине р.Урал). Классы галофитный кустарниковый гидроморфный занимают площадь 1,24% территории области или 147219 га., галопсаммофитный кустарниковый полугидроморфный - 0,18% - 21132 га. и псаммофитный кустарниковый - 4,8% - 564363 га.

Псаммофитно-кустарниковый класс экосистем (жузгуновые и гребенщиковые заросли на песках) широко распространенный на западе области, индицирует экологические ситуации и современное экологическое состояние. Известна, например, тенденция экосистем песков к

"закустариванию" при дефляции и чрезмерном выпасе, при которых на песках разбитых начинает преобладать жузгун. Показательно также исчезновение (истощение биоразнообразия) тамарисчатников при снижении уровня грунтовых вод в песках, где они являются остаточными или, напротив, их разрастание в зонах подтопления.

По разнообразию экосистем наиболее представительны: VII класс (18 групп); псаммофитный многолетнетравянистый; X класс (14 групп) - галофитный однолетнетравянистый; IX и V классы (11 и 10 групп) - гидрогалофитный многолетнезлаковый и ксерогалофитный полукустарничковый. Биоразнообразие служит фактором устойчивости взаимозаменяемости в условиях различного воздействия. Но по площади распределение классов иное. Как показано выше, в преобладающем по площади классе (V) - ксерогалофитном полукустарничковом - выделяются 11 групп, среди которых наиболее распространены зональные полынные и биюргуновые, составляющие площадь 3747 тыс. га. Кроме того, типичны итсигековые экосистемы (146 тыс. га). Это антропогенный вариант зональных. Они, по-видимому, могут служить индикаторами возможной фитомелиорации с использованием в качестве мелиоранта саксаула. Как известно, саксаул в естественных условиях на территории области отсутствует. Но опыты по его интродукции дали положительный результат.

Самый богатый по биоразнообразию седьмой класс - многолетнетравянистый на песках - по площади незначителен - занимает 4% территории области. Среди его 18-ти групп экосистем отмечается 5 условнокоренных, более устойчивых: еркековая, эфемероидная, ранговая, верблюжьеколючковая, солодковая. Остальные представляют сериальные сообщества (экосистемы), связанные с различными этапами или стадиями разбивания и зарастания песка (депрессивно-демутационными стадиями). Общая площадь последних составляет 209,0 тыс. га. или около 50% площади класса. Участие в классе степных элементов флоры (злаков и крупнотравья), а также высокая продуктивность и питательность кормовых видов позволяют рекомендовать их в качестве фитомелиорантов в соответствующих условиях обитания. В то же время отмечается наибольшая ранимость этих экосистем к внешним воздействиям, в том числе техногенным, перевыпасу, заготовкам корма и сырья (солодки, бессмертника).

Гидрофитный (луговой) многолетнезлаковый класс экосистем представлен семью классами, еще три менее распространены и участвуют в сочетаниях с преобладанием экосистем других классов. Территория, занятая этими экосистемами 270,3 тыс. га. - 2 3% области. Преобладают ажрековая и злаковая (сборная) группы экосистем. Их площадь соответственно: 51,0 и 29,7 тыс. га. Отмечена тенденция к засолению и снижению продуктивности кормовых угодий, представляющих сенокосный интерес.

Для солончаковых биюргунников, занимающих 22,78% площади, типичные "чистые" экосистемы биюргуна составляют около 30%; чаще встречаются сочетания биюргунников с полынными (более 20%), однолетнесолянковыми экосистемами, итсигечниками, сарсазанниками.

Анализ материалов наших исследований позволяет отметить, что:

- широко распространенные эвритопные экосистемы более разнообразны по сочетаниям. Установлено преобладание биургунников, они представлены с 15-ю сочетаниями экосистем. Это характеризует их относительную эвритопность для бурых солончаковатых почв разного мехсостава. Среди подобных групп выделены также белоземельнопопынники - 12 сочетаниях, лерхопопынники - 10 сочетаниях и т. д.;

- более стенотопные экосистемы, такие как песчаные шагырники (общая площадь их 1683990 га.) создают сочетания с псаммофитными экосистемами (жузгуновыми, кияковыми, лерхопопынными и др.). На засоленных, периодически промываемых песках с близкими грунтовыми водами шагырники сочетаются с гребенщиковыми и селитрянковыми экосистемами площадью 35 тыс. га.;

- редкие группы экосистем (терескенники - 1450 га., курчавковая группа - 4590 га., чернобоялычевая - 16542 га., соляноколосниковая - 14273 га.) создают ограниченное число сочетаний с экосистемами, сходными по экологическим условиям;

- луговые и болотные экосистемы более разнообразны в условиях пойм рек Уил, Урал, Эмба и менее разнообразны в приморской полосе, где сказывается солевой режим грунтов;

- антропогенно нарушенные экосистемы с преобладанием сорнотравья, в частности однолетников, характеризуются сочетаниями с коренными экосистемами, от которых они произошли. Наиболее типичны две группы эбелечников: на бурых почвах и на песках. На бурых почвах они создают сочетания с шестью группами (попынными, терескеновыми, солянковыми системами); на песках сочетаются с четырьмя группами экосистем (шагырниками, белоземельнопопынниками, еркечниками).

### **1.3 Загрязнение земель Атырауской области**

#### **1.3.1 Загрязнение почв химическими веществами и нефтепродуктами**

Почвенный покров, аккумулирующий значительную часть техногенных загрязнителей, представляет собой сообщество живых и минеральных компонентов, образующих органоминеральный комплекс гумусового горизонта. В этом горизонте почв происходит аккумуляция, преобразование и миграция поступающих химических элементов, которые в зависимости от их токсичности могут быть причиной деградации и полного разрушения этого комплекса. Наряду с этим, повышение содержания химических элементов в верхнем горизонте почв является причиной их высокого содержания в составе пыли, образующейся при механическом воздействии на почву, что в условиях аридного (субаридного) климата в значительной мере обуславливает общее экологическое состояние территории. Очевидно, что наличие в почве загрязнителей в основном предопределяет и условия существования растительности в пределах площади, контролируя изменения ее биохимических функций, устойчивость к заболеваниям и генетические изменения. Аномально высокие (низкие)

содержания химических элементов в почве являются причиной деградации и гибели растений, Таким образом, состояние почвенного покрова, являющегося долговременным аккумулятором техногенных веществ, выступает в качестве одного из важнейших критериев оценки общего экологического состояния природной среды.

Почва характеризуется локальной аккумуляцией ингредиентов без существенных их материальных перемещений. Различные токсические вещества из почвы и воды поступают в организмы растений, животных и человека.

Почвы территории Атырауской области в различной степени загрязнены. Во многих случаях загрязнение почвы связано с деятельностью нефтеразведочных, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих организаций. Основными источниками загрязнения являются нефтяной и газовый шлам, сточные и попутные воды, углеводороды, оксиды азота и серы, сероводород, газовый конденсат и др.

В районах нефтегазовых месторождений даже слабое загрязнение почвы углеводородами приводит к снижению количества микроорганизмов, которые играют основную роль в процессе самоочищения почвы от загрязнения. Большие поступления сероводорода в почву ведут к резкому увеличению численности аэробных и спорообразующих микроорганизмов, что неблагоприятно действует на растительный покров. Анализ почвы Атырауской области показал, что в районе Тенгизского месторождения и примыкающих к нему территорий почва имеет нейтральную или близкую к ней среду. Содержание карбонатов, бикарбонатов и сульфатов незначительное. Содержание иона хлора неравномерное, в районах поселков Каратон и Кульсары соответственно достигает 0,83 и 1,55 мг/кг. Среднегодовое содержание не превышает ПДК.

В результате загрязнения окружающей среды происходит поражение почвенно-растительного покрова территории Атырауской области и усугубляются процессы опустынивания. На 31,1% площади Тенгизского месторождения идет сильное опустынивание. Растительность представлена деградированными сарсазанниками и однолетнесолянковыми сообществами на примитивных или бурых, или солончаковатых почвах. На юго-западных участках месторождения на 18,4% площади наблюдается умеренное опустынивание. На 5,4% площади Тенгизского месторождения зафиксировано слабое опустынивание. Полное уничтожение экосистем (дороги, линейные сооружения, карьеры, свалки) произошло на 21,7% площади месторождения.

Загрязнение почв выбросами транспортных средств происходит в придорожной полосе и в местах большой концентрации их - в населенных пунктах. Основным загрязнителем от выбросов автотранспорта является свинец. Наиболее сильно загрязнены свинцом придорожные трассы Кульсары-Каратон. Почва территории г. Атырау загрязнена хромом и другими металлами.

До недавнего времени вносилось в среднем по 2,3 ц на 1 га пашни минеральные удобрения, из которых 40% приходится на азотные. Загрязнение почвы нитратами происходит в результате их непоглощения из-

за нарушения водного режима. Известны случаи загрязнения ядохимикатами. В области ежегодно используется до 60 т ядохимикатов. Загрязнение минеральными удобрениями и ядохимикатами происходит не только при их использовании, но и при их транспортировке и хранении. Из 51 хозяйства области, использовавших минеральные удобрения, только 6 имели типовые хранилища, а остальные пользовались примитивными хранилищами, несоответствующими элементарным требованиям санитарно-природоохранных правил, а склады для хранения ядохимикатов вообще отсутствовали. Все это привело к загрязнению почв химическими элементами - азотом, калием, фосфором, магнием и др.

В настоящее время не выработан единый подход к оценке предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почвах. Установленные ПДК в различных странах порой существенно отличаются друг от друга, что, конечно же, затрудняет объективную оценку экологического состояния территорий (табл. 1.2).

Среди химических веществ, представляющих опасность для здоровья людей, выделяется группа наиболее опасных химических элементов – мышьяк, ванадий, кадмий, свинец, ртуть, никель, стронций, молибден, медь, сурьма, хром, барий, вольфрам.

К числу элементов первого класса опасности относятся мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, селен, цинк и фтор.

Содержание мышьяка и кадмия в почвах ниже чувствительности полуколичественного спектрального анализа и заведомо ниже 10 г/т и 1 г/т, соответственно.

Содержание ртути в почвах колеблется от 0,002 г/т до 0,22 г/т и, как минимум, на порядок ниже ПДК, принятой в СНГ (2,1 г/т).

Предельно допустимая концентрация свинца в почвах (принятая в СНГ) составляет 20 г/т. На исследованной территории содержание свинца в 2-3 раза ниже ПДК и составляет в районах действующих месторождений в среднем 9,81 г/т. В районе г. Атырау в единичных точках наблюдения его содержание превосходит ПДК в 10-20 раз.

Содержание цинка, важного биоэлемента, в почвах колеблется от 12 до 100 г/т в районах нефтяных месторождений и 20-400 г/т в г. Атырау, что превышает ПДК, равную 15 г/т, в 6-26 раз. Учитывая то, что при избытке цинка в почвах организмы болеют, а у людей стимулируется развитие анемии, всю исследованную территорию можно считать зараженной этим элементом.

Для фтора принята ПДК только для водорастворимой формы, которая равна 10 г/т. Валовое содержание этого элемента в почвах колеблется от 14,5 до 1100 г/т, составляя в среднем 425. Учитывая низкое значение ПДК фтора и высокие его содержания в почвах, с достаточно высокой вероятностью можно утверждать, что практически повсеместно на площади содержания этого элемента превышает ПДК.

Ко второму классу опасности относятся бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма и хром.

Бор - важный биоэлемент. Его недостаток в почве приводит к отмиранию точки роста стебля энтеритов у человека и животных,

заболеваниям растений. В то же время в СНГ не установлены ПДК на валовое содержание этого элемента в почвах. В Великобритании для некарбонатных почв принята ПДК, равная 3,25 г/т. Содержание бора колеблется от 25 до 100 г/т, что превосходит ПДК в 10-13 раз. В пределах Индер-Атырауской площади эти содержания колеблются от 40 до 2500 г/т, превышая названное предельное значение в 13-769 раз.

Содержание кобальта в почвах колеблется от 0,4 до 15 г/т в районах месторождений и от 6 до 25 г/т в районе г. Атырау. ПДК кобальта для почв не установлена.

Для содержания никеля в почвах установлена ПДК, равная 4,5 г/т. Содержание его на исследованной территории колеблется от 12 до 63 г/т в районах месторождений и от 32 до 100 г/т в г. Атырау и его окрестностях, что превышает ПДК в 2-22 раза.

Содержание молибдена в почвах области колеблется от 0,8 до 3,2 г/т в районах месторождений и от 0,8 до 2,5 г/т на территории г. Атырау и его ближайшей окрестности, что соответствует оптимальным условиям для жизни людей и животных. ПДК для молибдена не установлена. В Великобритании - 4 г/т. При концентрации молибдена в почве более 4 г/т у человека развивается подагра, а у животных - молибденовый токсикоз.

Содержание меди в почвах колеблется от 2 до 40 г/т, при ПДК - 40 г/т. Медь - важный биоэлемент. При его содержании менее 6-15 г/т развивается анемия, лизухи, заболевания костной системы. При содержании, больших ПДК возникают анемия, гемолитическая желтуха, поражения печени. Содержания в почвах меди соответствуют оптимальным условиям жизни людей и животных.

Таблица 1.2 - нормы ПДК в почвах сельскохозяйственных земель (г/т сухого вещества)

Элемент	СНГ	Великобритания		Франция	ФРГ	Директивы ЕЭС
		карбонатные почвы	некарбонатные почвы			
Мышьяк	2,0	10,0	10,0	-	-	-
Бор	-	3,25	3,25	-	-	-
Кадмий	-	3,5	3,5	2,0	3,0	3,0
Хром	0,05	600	600	150	100	-
Медь	40	140	280	100	100	100
Железо	-	500	500	-	-	-
Ртуть	2,1	1,0	1,0	1,0	2,0	-
Молибден	-	4,0	4,0	-	-	-
Никель	4,5	35,0	70,0	50,0	50,0	50,0
Свинец	20,0	550	550	100	100	100
Скандий	-	3,0	3,0	10,0	-	-
Цинк	15,0	280	560	300	300	300
Ванадий	150	-	-	-	-	-
Сурьма	4,5	-	-	-	-	-
Марганец	1500	-	-	-	-	-

Содержание сурьмы в почвах территории ниже чувствительности полуколичественного спектрального анализа, т.е. заведомо ниже 10 г/т.

Последним элементом второго класса опасности является хром, содержание которого в почвах колеблется от 100 до 3200 г/т, что в 2000-64000 раз превышает ПДК. Большие различия в значениях ПДК, принятых в СНГ и других странах (Великобритания - 600 г/т, Франция - 150 г/т, ФРГ - 100 г/т), не позволяют однозначно интерпретировать полученные данные. При любых обстоятельствах по содержанию хрома в почвах обстановка на описываемой территории не является благоприятной для деятельности людей.

К третьему классу опасности относятся барий, ванадий, вольфрам, марганец и стронций.

Содержание бария в почвах области колеблется от 500 до 1500 г/т в районах месторождений и от 200 до 1200 г/т на территории г. Атырау и от 50 до 2000 г/т на остальной территории. Для бария ПДК не установлена.

Предельно допустимая концентрация ванадия составляет 150 г/т. В пределах исследованной территории содержание его колеблется от 4 до 120 г/т, что гораздо ниже ПДК.

Для содержания вольфрама ПДК в почвах не установлена. На исследованной территории его содержание в районах месторождений ниже чувствительности полуколичественного спектрального анализа. В районе г. Атырау его содержание колеблется от 0,4 до 0,032 г/т.

Содержание марганца в почвах области колеблется от 200 до 1200 г/т при ПДК, равной 1500 г/т.

Предельно допустимая концентрация для стронция не установлена. Однако, известно, что при его содержании в почве, превышающем 100 г/т, у людей развиваются хондро- и остеодинтрофии, "уровская" болезнь, рахиты; у животных отмечается повышенная ломкость костей. На исследованной территории отмечены участки с пятикратным превышением названного порога.

Кроме названных выше химических элементов повышенной опасности необходимо остановиться на характеристике распределения элементов, для которых установлены предельно допустимые концентрации в почвах, если не у нас, то за рубежом.

Предельно допустимая концентрация фосфора установлена доза равной 200 г/т. Содержание его в почвах колеблется от 320 до 800 г/т в районах нефтяных месторождений и от 400 до 2500 г./т. в г. Атырау, что превышает ПДК в 1,5-12,5 раз, и от 400 до 1500 г/т на остальной территории области.

Предельно допустимая концентрация железа не установлена. Для некарбонатных почв Великобритании она составляет 500 г/т. На территории г. Атырау содержание железа превышает данное в 40-100 раз, составляя 20-50 кг/т, а в районах месторождений оно составило 1-4 кг/т, превышая в 2-8 раз.

Для скандия установлена предельно допустимая концентрация в некарбонатных почвах Великобритании равной 3 г/т. В почвах г. Атырау и на

остальной территории его содержание колеблется от 8 до 15 г/т, превышая названную величину в 2,5-5 раз, а в районах месторождений 0,6-12 г/т.

Предельно допустимая концентрация нитратов в почве составляет 130 г/т. В районах месторождений содержание нитратов колеблется от 32 до 2747 г/т, а в почвах г. Атырау от 5,3 до 2480 г/т, что превышает ПДК в 1-21 раз.

В почвах обследованной территории в значительных количествах содержится бром - весьма токсичный элемент, оказывающий тормозящее действие на нервную систему. Содержание водорастворимого брома колеблется от 5,1 до 2000 г/т в пределах г. Атырау и от 200 до 5683 г/т на территории месторождений. На Индерской площади его содержания колеблются от 5,5 до 27113 г/т, а на Ганюшкинской - 0,5-9057 г/т. ПДК в почве для этого элемента не установлена, однако в рабочей зоне она составляет 0,5 мг/м<sup>3</sup>, а в воде 0,2 мг/л. Не вызывает сомнений, что водорастворимый бром легко переходит как в атмосферный воздух, так и в почвенные, грунтовые и поверхностные воды.

По-видимому, в дальнейшем система ПДК токсикантов по их содержанию в почве будет разработана более четко. По нашему мнению, они должны быть конкретизированы для урбанизированных территорий и для различных видов промышленности и сельского хозяйства. В ряде случаев, по-видимому, можно рекомендовать репрофилирование сельскохозяйственного производства, в других - улучшение способностей самоочищения и повышение качества используемых почв.

Значения ПДК, приведены в «Справочнике...» [315] только по семи элементам-токсикантам, мг/кг: ванадию - 150, марганцу - 1500, мышьяку - 0,2, ртути - 2,1, свинцу - 20, фосфору - 200 (по оксиду P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), при пересчете на фосфор - 80, хрому - 0,05 (по-видимому, имеется в виду шестивалентный хром). В ряде нормативных документов и инструкций приведены величины ПДК также и для других элементов. В отдельных случаях они между собой различаются весьма значительно. По ряду элементов-токсикантов нормативы, утвержденные организациями Минздрава и Минэкология, отсутствуют. В ряде случаев такие нормативы существенно ниже средних содержаний элементов в почвах. В основу принятых нами величин ПДК токсикантов в почвах были положены данные "Справочника..." [315] и "Методических указаний по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими элементами" [316]. При этом значение ПДК по фтору было увеличено до его среднего содержания в почвах - 200 мг/кг. По элементам, не нормируемым этими документами, значение принято по литературным данным [317,318]. Учитывались также фоновые содержания токсикантов в районе работ.

Согласно тому же "Справочнику..." [315] в зависимости от токсикометрических характеристик выделяются четыре класса опасности химических элементов и соединений: I - чрезвычайно опасные, II - высоко опасные, III - умеренно опасные, IV - мало опасные.

Соотношение токсичности веществ разных классов при различных видах загрязнения обычно следующее: от каждого класса к последующему токсичность уменьшается примерно в 10 раз.

Приведенные данные, как правило, не учитываются при составлении карт суммарного показателя загрязнения (СПЗ). Большинство авторов коэффициенты загрязнения токсикантов различных классов учитываются при соотношении 1:1.

Согласно критериям экологического районирования [319], разработанным Министерством экологии и ресурсов Российской Федерации, степень загрязнения территории и отнесение к различным градациям экологической опасности предлагается определить по коэффициенту суммарного загрязнения, определяемому по сумме концентраций отдельных компонентов загрязнения по формуле:

$$\sum c = Kc_1 + \dots Kc_n$$

без учета степени токсичности. Несколько иной подход предлагается в "Инструкции о порядке нормирования объемов образования и размещения отходов производств", разработанной в Министерстве экологии и биоресурсов Республики Казахстан. В ней ПДК с учетом фона установлены раздельно для валового содержания компонентов, их подвижных и водорастворимых форм.

Издана этим же ведомством "Временная методика расчета ущерба при загрязнении атмосферы, земельных и водных ресурсов нефтепродуктами..." [320], в которой ПДК, немного отличаются от ранее употребляемых. Так, например, ПДК, по хрому (трехвалентному) в валовых формах определена 90 мг/кг почвы, ввели новый показатель - сумму марганца и ванадия (1000+100 мг/кг), и ПДК<sub>п</sub> по сероводороду - 0,4 мг/кг, ПДК по подвижным формам свинца определена 6,0 мг/л и т.д. Суммарный показатель загрязнения рассчитывается с учетом различной токсичности отдельных компонентов, выделяются также зоны различной степени экологической опасности по отдельным компонентам загрязнения, второго и третьего классов (табл. 1.3).

На территории Атырауской области в некоторых случаях, как например, в почвах поверхностного слоя (0-10 см) месторождения Кара-Арна в 1995г. обнаружено [172 – 174] содержание (I класс опасности), превышающее ПДК (ПДК цинка равна 23 мг/кг) в 5,4 раза, т.е. катастрофическое состояние, а по меди (II класс опасности) - в 12,3 ПДК, но по никелю - 4,7 ПДК (опасное), по бору - 1,4 ПДК, по бромю - 2,2 ПДК. По суммарному показателю загрязнения даже по этим только нескольким элементам следует признать состояние поверхностного слоя месторождения Кара-Арна как опасное.

Особое место в выработке критериев загрязнения урбанизированных и сельскохозяйственных территорий занимают медико-биологические исследования, которые дают возможность непосредственного сопоставления загрязнения геологической среды теми или иными токсикантами с содержанием их в биологических субстратах населения и его заболеваниями.

Весьма сложные эколого-геохимические критерии необходимо предъявлять к содержанию различных химических элементов и веществ в объектах геологической среды при использовании их в производстве, даже в таких несложных технологических процессах, как приготовление кирпича из

местного сырья или отходов промышленности. Приведен анализ факторов [324], которые привели к случаям тотальной алопеции детей, широко освещавшихся в прессе. Как выяснилось в результате проведения комплекса экологических исследований, в первую очередь эколого-геохимических и медико-биологических, причиной алопеции было отравление фторидом бора, образующим при гидролизе борную, фтор-борную и плавиковую кислоты. Источник токсичных веществ образовался в результате утилизации на кирпичных заводах города шламов, содержащих соли плавиковой и борной кислот, а также ряд тяжелых металлов.

Этот пример хорошо подтверждает высокую информативность эколого-геохимических методов в общем комплексе экологических исследований и показывает, что многие соединения могут быть значительно более токсичными, чем сами элементы. Весьма опасны многие органические соединения.

Экологическое районирование загрязнения почв территории весьма затруднено тем, что нормативы ПДК, официально утвержденные в СНГ и Республике Казахстан, имеются только по отдельным компонентам.

Стоит особого рассмотрения экологическое состояние затопляемой прибрежной зоны Каспийского моря.

До 1977 года освоение территории побережья Каспийского моря было связано с прогрессирующим снижением уровня моря, в связи с чем крупные объекты промышленных, транспортных, сельскохозяйственных, коммунальных и других отраслей располагались в непосредственной близости от береговой зоны.

В связи с начавшимся в 1977 году подъемом уровня Каспийского моря на береговой части суши и шельфа произошла активизация экзогенных геологических процессов (подтопление и затопление низких берегов, интенсивные проявления нагонных явлений с моря - морян, абразия, заболачивание) [325, 326].

В результате частичного затопления нефтепромыслов наблюдается активное загрязнение акватории Каспийского моря нефтепродуктами [327].

Нефть является основным компонентом загрязнения почв на всей территории размещения нефтепромыслов от Маката на севере до границы с Мангистауской областью на юге, от берегов Каспия на западе и до меридиана Мунайлы на востоке. Содержание нефтепродуктов в почве на участках нефтепромыслов и вблизи них составляет обычно 1-6 реже до 10 г./кг., в отдельных пробах - 13-18-30 г./кг. При этом необходимо отметить, что пробы отбирались с визуально "чистых участков". В поверхностных водах, тоже визуально "чистых", содержание нефтепродуктов достигает 0,6-4,6 мг./л., в том числе в плесах р. Эмбы 0,8-1,2 мг./л. В долине р. Эмбы отмечено также загрязнение почвы нефтепродуктами в количестве до 1-7 г./кг.

В таблице 1.3 приведены результаты анализа проб грунта на содержание нефтепродуктов.

**Таблица 1.3 - Содержание нефтепродуктов в пробах почв территории  
НГДУ «Кульсарынефть» (г./кг.)**

№№	Номера точек отбора проб	Нефтепродукты в почве	№№	Номера точек отбора проб	Нефтепродукты в почве
1.	1185/1	3	10.	1195/2	18
2.	1186/1	2,5	11.	1195/3	30
3.	1187/1	2	12.	1196/Д	30
4.	1187/2	3	13.	1197/1	3
5.	1189/1	2	14.	1198	3
6.	1189/2	2	15.	1215/1	8
7.	1190	2	16.	1216/1	1
8.	1190/1	2	17.	1216/2	7
9.	1196/1	2	18.	1216/3	8

Рассматривая данные анализа проб грунта на содержание нефтепродуктов видно, что почва на промыслах загрязнена этим поллютантом повсеместно. Правда, это загрязнение не столь сильно, как замазученность старых промыслов АО "Эмбаунайгаз". По данным Атырауского областного Управления экологии и биоресурсов [5] на промысле Доссор замазученность достигает 9-10 м. вглубь почвы.

Однако, несмотря на то, что промыслы младше более, чем на полвека, там идет нефтяное загрязнение по тому сценарию. Как видно из таблицы 5.4, вокруг нефтеразведочных скважин на берегу моря в 30 км. на ЗЮЗ от Каратона (точка отбора проб 1195) в слое почвы 0-2 см образовалась нефтяная корка, содержащая 2 г./кг. нефти, на глубине 6 см - 18 г./кг., а на глубине 12 см. - 30 г. на килограмм почвы. Это уже опасно, т.к. такое загрязнение очень трудно дезактивируется и почву почти невозможно рекультивировать. Море в этом месте также покрыто пленкой нефти.

Такое же загрязнение у точки отбора проб грунта № 1196 на нефтепромысле Терень-Узек в 22 км. к северо-западу от пос. Каратон. Промысел обвалован дамбой высотой около 8 м. С береговой стороны у дамбы озера нефти. Со стороны моря вода визуальна чистая, но на дне под слоем ила и наносного песка участки черного, пропитанного нефтью донного грунта. Проба донного грунта, отобранного вблизи дамбы со стороны моря (1196а), содержит 30 г./кг. нефтепродуктов. Полоса загрязнения простирается от дамбы в сторону берега на 8-12 км.

В точке отбора пробы грунта 1216 в 40 км. на северо-запад от пос. Кульсары (у тригометрического пункта с абс. отметкой -15 м.) на бугре грунт содержит 1 г./кг. нефтепродуктов, на такыре с поверхности - 7 г./кг., а в пробе, взятой на глубине 10 см. - 8 г./кг.

Загрязнение почв выбросами транспорта происходит в придорожной полосе и в местах большой концентрации их - в населенных пунктах,

особенно по дороге Кульсары-Тенгиз. Основным загрязнителем от выбросов автотранспорта является свинец [328]. Наиболее сильно загрязнены свинцом придорожные трассы Кульсары-Каратон.

Также весьма негативное воздействие на почвы территории нефтепромыслов оказывает загрязнение их механическими примесями - отходами стройматериалов, нефтепродуктами, химическими отходами, горюче-смазочными материалами (автозаправочные станции, автобазы, железнодорожная станция) и твердыми бытовыми отходами [329 – 330].

Помимо химического и механического загрязнения почв на рассматриваемой территории имеет место и их нарушение при прокладке инженерных коммуникаций, несанкционированными свалками и грунтовыми карьерами.

Формирование нарушенных земель на территории промыслов и в окрестностях также связано с добычей строительных материалов (земля, песок, глина).

Значительные площади, как в пределах городской черты Кульсаров, так и вне ее, заняты развалинами, неорганизованными свалками промышленного, строительного и коммунального мусора. Объем различных отходов на несанкционированных свалках достигает многих тысяч кубометров.

В результате изменения режима увлажненности при подтоплении открытых карьеров фоновый покров местами перерождается в интразональные образования.

В связи с большим содержанием наиболее опасных химических элементов в почвах территории области происходит изменение их морфогенетических свойств. Нарушаются ионообменные процессы гумусового горизонта, что напрямую связано с болезнью растений и гибелью некоторых видов и ухудшением роста. Вследствие вторичного засоления происходит разуплотнение почвенного слоя, который в последующем становится очагом ветровой эрозии [331,332] и новых солончаков.

Таким образом, экологическая обстановка на исследованной территории области весьма неудовлетворительная, особенно в пределах Тенгизской площади, где ее надо рассматривать как весьма неблагоприятную для жизнедеятельности людей. В ходе естественного геологического развития в почвах практически всей территории комплекса Тенгизского месторождения накапливались и накапливаются в настоящее время высокотоксичные химические элементы, содержание которых многократно превосходит предельно допустимые концентрации: цинк - до 6 ПДК, фтор - не менее 5-6 ПДК, бор - 1-20 ПДК, никель - 2,5-13 ПДК, хром - до 11000 ПДК, фосфор - до 4 ПДК, железо - до 8 ПДК, скандий - до 4 ПДК, нитрат-ион - до 20 ПДК [5,184]. Кроме того, отмечаются повышенные содержания в почвах других токсичных элементов, ПДК для которых пока не установлены, а также косвенные признаки зараженности почв сероводородом. Не вызывает сомнений, что работы по опoискованию, разведке, введению в эксплуатацию Тенгизского месторождения, благодаря разуплотнению перекрывающего комплекса пород, спровоцировали активизацию естественных геохимических процессов и, таким образом, стимулировали ухудшение экологической обстановки на этой территории. Представляется очевидным, что по мере

эксплуатации месторождения будет играть все более решающую роль техногенный фактор ухудшения экологического состояния Тенгизской площади.

Вторым участком, вызывающим тревогу, является г. Атырау и его ближайшие окрестности, где экологическую обстановку следует рассматривать как весьма неудовлетворительную. По всей площади опробования здесь выявлено содержание химических элементов, существенно превышающее ПДК: цинк - от 1 до 27 ПДК, никель - 7-22 ПДК, хром - 2000-24000 ПДК, фосфор - 2-6 ПДК, бор - 7,5-98 ПДК, железо - 40000-100000 ПДК, скандий - 2-5 ПДК. Не вызывает сомнений, что накопление в почвах города вредных для здоровья людей примесей обусловлено техногенными факторами. Самым неблагоприятным для жизни людей является центр города [334].

Экологическую обстановку в пределах Индер-Атырауской площади также следует рассматривать как весьма неблагоприятную для жизнедеятельности людей. В ходе природных геологических процессов, происходящих в почвах практически всей территории, накапливались и, по-видимому, накапливаются в настоящее время высокотоксичные химические элементы. Кроме того, экологическая обстановка ухудшалась в процессе вовлечения этой территории в хозяйственную деятельность (эксплуатация Индерского месторождения, поливное земледелие и т.п.). В настоящее время содержание в почвах ряда высокотоксичных химических элементов многократно превосходит ПДК: никель - 3-17 ПДК, цинк - до 4 ПДК, бор - 13-76 ПДК, хром - 500-16000 ПДК, фосфор - 1,2-7 ПДК; скандий - 2,5-5 ПДК. Кроме того, отмечается повышенное содержание в почвах других токсичных элементов. Не вызывает сомнения, что работы по опoискованию, разведке и эксплуатации Индерского месторождения, благодаря разуплотнению пород перекрывающего комплекса спровоцировали активизацию естественных геохимических процессов и таким образом стимулировали ухудшение экологической обстановки на всей территории. К числу наиболее неблагоприятных для длительного пребывания людей следует отнести территории, характеризующиеся в настоящее время наиболее высокими значениями токсичных элементов: свинца, фтора, брома, бария и нитрат-иона. Также неудовлетворительной остается экологическая обстановка на Атырау-Ганюшкинской площади. Это относится прежде всего к участкам, так или иначе вовлеченным в хозяйственную деятельность. По всей площади опробования здесь выявлено содержание химических элементов, существенно превышающее предельно допустимые нормы концентрации, установленные в СНГ: цинк - от 1 до 6 ПДК, никель - от 9 до 14 ПДК, хром - от 2400 до 20000 ПДК, фосфор - от 2 до 6 ПДК, а также бор - от 12 до 16 ПДК, железо - от 30 до 80 ПДК. Кроме того, установлены элементы, содержание которых локально превышает ПДК: свинец - более ПДК, фтор - до 50 ПДК, нитрат-ион - до 2,5 ПДК [194]. Очевидно, что накопление в почвах большинства вредных для здоровья людей примесей происходило (и происходит) в историческое время и обусловлено техногенными факторами.

### 1.3.2 Радиационное загрязнение почвы

До недавнего времени 15% всей территории области занимали ядерный полигон в Курмангазинском районе (более 1 млн. га, центр Азгир) и ракетные полигоны в Кзылкогинском и Макатском районах (Тайсойган, площадь около 800 тыс. га.).

На полигоне в пос. Азгир под руководством Всесоюзного НИИ экспериментальной физики ("Аразамас-16") и специалистов Министерства обороны и Минатомпрома СССР в 1966-1979гг. на 10 технологических площадках в скважинах глубиной от 160 до 1500 м. было произведено 17 подземных взрывов ядерных устройств, мощностью эквивалентных от 10 до 20 килотоннам тротила каждый. В результате этих взрывов в толще пластов каменной соли образовались 9 подземных полостей общим объемом около 1,2 млн. кубометров [336].

Обследование в 1991 – 1992 гг. этих полостей показало [337, 338], что в них и сейчас сохраняется от 77 до 1500 Кюри альфа-активных и от 450 до 50000 Кюри бета-активных расщепляющихся (радиоактивных) веществ. Установлено, что в настоящее время 5 полостей из 9 заполнены рассолом из водоносного горизонта, залегающего на глубине 200 метров, и радиоактивное загрязнение распространяется по водоносным горизонтам, расширяя площадь территории, опасной для животного мира, и, в первую очередь, для людей.

В связи с этим особый интерес при проведении комплексного эколого-экономического обследования территории полигона вызывает состояние радиационной обстановки как в настоящее, так и в прошедшее время.

По результатам обследования [338], территория совхоза Балкудукский, где расположен полигон, может быть условно разделена на три зоны:

- чистая территория с естественным гамма-фоном, составляющим от 5 до 10 мкр./час; эта территория расположена в южной части земель совхоза и ее северная граница проходит по дороге на Асан;

- условно загрязненная земля, на которой отмечается небольшое присутствие радиоактивного фона, составляющего от 10 до 15 мкр./час; эта зона расположена севернее дороги на Асан, и повышение уровня радиации на ней обусловлено, скорее всего, ветровым разносом радионуклидов с территории техплощадок;

- территория техплощадок, как ныне действующих, так и уже рекультивированных, отличающихся значительными аномалиями гамма-фона.

Рекультивация промплощадок с захоронением радиоактивного грунта и остатков металлоконструкций до сих пор не окончена. Почва промплощадок имеет радиоактивность, в десятки и сотни раз превышающую нормы безопасности.

По Тайсойганскому полигону выявлено [337, 338] повсеместное загрязнение почвы, растительности, животных и водоисточников тяжелыми металлами и ядовитыми продуктами превращения остатков ракетного топлива.

Особенную опасность представляет загрязнение тяжелыми металлами вод во многих местах, включая все колодцы пос. Миялы и реку Сагиз, особенно таллием в количествах, превышающих ПДК в тысячи раз.

Мясо промысловых животных (сайгак, заяц), отстрелянных на территории полигона "Тайсойган", содержит столько тяжелых металлов (особенно в печени и почках), что, безусловно, должно быть запрещено использование в пищу его без предварительного строгого контроля.

Радиоэкологические работы, проведенные в 90-х годах, выявили множество техногенных радиоактивных загрязнений, формирующихся на участках нефтепромысловых работ Атырауской области [339, 340]. Суть проблемы - загрязнение окружающей среды и технологического оборудования в процессе производства работ природными радионуклидами - ураном, радием и торием с концентрациями в десятки и сотни раз превышающими природный радиационный фон.

Пятилетними исследованиями радиоэкологической обстановки на участках добычи нефти на территориях деятельности АО "Эмбаунайгаз" и АО "Тенгизмунайгаз" выявлено много участков радиоактивного загрязнения, требующих проведения дезактивационных работ [339].

На этих участках наряду с замазучиванием почв, нефтяными и газовыми испарениями, выявлены техногенные радиоактивные загрязнения, представляющие дополнительную опасность для здоровья производственного персонала и населения близлежащих поселков.

Загрязнение окружающей среды сбросами ядовитых отходов нефтедобычи усиливается действием радиации, даже слабые дозы которой провоцируют и усиливают ряд заболеваний общей патологии. Канцерогенный характер нефтяных испарений с "дополнительным" радиоактивным облучением, может давать весьма широкий спектр заболеваний человека.

Методами радиоэкологического обследования [340, 341] в г. Атырау, в промзоне и на пригородной территории которого зарегистрированы 23 аномалии, из числа которых 15 по результатам оперативной проверки классифицированы как участки радиоактивного загрязнения (УРЗ). В их составе преобладают УРЗ с МЭД гамма-излучения от 300 до 1000 мкР./час, связанные с изотопом  $Cs^{137}$ .

В асфальтовом дорожном покрытии городской уличной сети выявлен ряд локальных участков с МЭД 120-30000 мкР./час, в том числе 10 участков, загрязненных  $Cs^{137}$  и один участок с урановым (радиевым) загрязнением. Цезиевые УРЗ представлены локальными одиночными точками и пятнами (0,5x1,2x2 м.), а также точечным загрязнением на участках площадью 6x4, 40x40 м. Радиоактивные насосно-компрессорные трубы (длиной 11 м) - отходы нефтепромыслового оборудования, выявлены на улицах Советская, 126<sup>б</sup> и Семипалатинская, 37 с МЭД на внешней поверхности 200-300 мкР./час [324].

Производственные и природные ("Тухлая балка") отстойники и поля испарений жидких отходов промышленных предприятий, регистрируются при аэросъемке локальными приращениями гамма-поля и площадным ореолами.

Одна аномалия с МЭД 100-105 мкР./час зарегистрирована над отстойниками жидких отходов у станции перекачки магистрального нефтепровода Кульсары-Атырау-Самара в районе железнодорожной станции Атырау. Зарегистрированные аномалии в юго-западной части территории нефтеперерабатывающего завода, выделяющиеся локальными приращениями гамма-радиоактивности преимущественно торий-урановой (радиевой) природы, связаны с участками открытых нефтепродуктов.

#### **1.4 Зональность нарушений почвенного покрова и факторы риска**

Территория Атырауской области характеризуется разнообразием природных климатических, геологических, геоморфологических, гидрогеологических, почвенных условий и специфических растительных сообществ. Район отличается аридностью и безводностью. Поверхность территории региона опущена на 6-26,5 м. ниже уровня мирового океана и в первой половине четвертичного периода была полностью покрыта морем. Литологически область характеризуется выходящими на дневную поверхность во многих участках региона молодыми новокаспийскими и хвалынскими отложениями. Спокойные залегающие осадочные образования, включая четвертичные, нарушались выходами на ограниченных участках коренных осадочных образований, начиная отложениями кунгура, мезозоя и кайнозоя в результате куполообразовательных процессов.

Территория области представляет собой аккумулятивную верхнечетвертичную морскую аллювиальную равнину. Слагается озерно-морскими засоленными отложениями, которые были неоднократно подвержены эрозии и переотложению в результате делювиально-аллювиальных процессов, протекавших периодически в регрессии и трансгрессии дочетвертичного хвалынского и новокаспийского времен. Литологически выходящие на дневную поверхность отложения четвертичного возраста повсеместно слагаются суглинками, супесями, нередко глинами с прослоями песчаников и известняков. В результате периодически происходивших трансгрессий породы разрушались и переотлагались. В прибрежно-морской зоне древних морей возникали своеобразные зональности разрушенных отложений.

В гидрогеологическом отношении изучаемая территория неоднородна. По степени минерализации вод выделяют четыре гидрогеологических региона. Современные эоловые и верхнечетвертичные пески Нарына и Тайсойгана относятся к первому гидрогеологическому району, где минерализация вод в них достигает 1 г./л. Подземные воды второго гидрогеологического района являются слабосоленоватыми и характеризуются минерализацией 1-3 г./л. Развиты на востоке, севере и крайнем северо-западе области. Подземные соленоватые воды с минерализацией 3-5 г./л, относящиеся к третьему гидрогеологическому району, развиты по центральной, западной и восточной частям территории. Следующий, четвертый гидрогеологический район, занимает большую часть площади области и распространен преимущественно в южной половине

изучаемой территории. Подземные воды сильносоленоватые с минерализацией от 5-10 до 30-80 г./л, преимущественно хлоридно-натриевого состава.

Особенности развития подземных вод способствовали зональному распределению почвенно-растительного покрова. По литологическим особенностям и в зависимости от значений коэффициента фильтрации подземных вод и глубины залегания их территория также делится на четыре района.

К первому относятся - незащищенные ландшафты. Зона аэрации сложена песками, легкими супесями, редко трещиноватым мелом. Коэффициент фильтрации более 0,1 м./сутки. Имеют широкое развитие. Сюда относится большая часть Нарын-песков и Прикаспийских Каракумов, долина р. Урал и проток его древней дельты (Аксай, Багырлысай, Бугульзок, Баксай, Ащисай), долины бессточных рек Эмба, Сагиз и Уил с песками Тайсойган, а также приморская полоса, затопляемая современной трансгрессией и ветровыми нагонами. Глубина залегания вод варьирует от 0,5 м. на взморье до 3-5 м. на удаленных континентальных участках.

Ко второму району относятся слабо защищенные ландшафты. Зона аэрации сложена глинистыми песками, супесями, легкими суглинками, трещиноватым мелом, песчаником и мергелем. Коэффициенты фильтрации варьируют в интервале 0,1-0,01 м./сут. Слабо защищенные поверхности имеют широкое развитие.

Три их обширных контура находятся в междуречье Урал-Волга. Самый большой из них - это юго-западная, тяготеющая к Каспию и дельте Волги, часть оглиненной поверхности Нарын-песков. Глубина залегания вод не более 3-5 м.

По обе стороны р. Урал имеются крупные локальные очаги развития разрывной и солянокупольной тектоники, нарушающие фоновую защищенность ландшафтной оболочки. Через них при бурении скважин возможна миграция токсикантов в более глубокие водоносные горизонты, смешение подземных вод разной минерализации и т.д.

Третий район - защищенные территории. Зона аэрации их сложена плохо проницаемыми тяжелыми супесями и суглинками с прослоями песчанистых глин, мела и мергеля. Коэффициент фильтрации составляет 0,01-0,001 м/сут. Защищенные ландшафты разбиты тремя разобщенными контурами.

Один из них находится на крайнем северо-западе; на нем расположено месторождение пресных вод Куяндинское с глубиной залегания 8-10 м., а также бывший военный полигон Азгир. Еще два защищенных участка находятся в восточной части области.

Четвертый район - надежно защищенные ландшафты. Зона аэрации сложена тяжелыми суглинками, глинами и мергелями. Коэффициент фильтрации пород менее 0,001 м./сут. Надежно защищенные территории занимают юго-восточную часть территории Атырауской области. Район их развития совпадает с выходом на поверхность меловых, неогеновых, палеогеновых отложений.

Таким образом, природная возможность проникновения атмосферных осадков, токсикантов-загрязнителей на глубину сыграла важную роль в зональном распределении почвенно-растительного покрова.

Почвенный покров характеризуется широким развитием засоленных типов, отличающихся низким содержанием гумуса и элементов зольного питания, небольшой мощностью гумусового горизонта и малым бонитетом (рис.1.1)

Почвенный покров пустынной зоны выражен подзоной бурых и частично серо-бурых почв. Около 65% заняты солонцеватыми и засоленными типами.

Зональными типами являются бурые обыкновенные и бурые солонцеватые. Наряду с ними, распространение (в порядке убывания площадей) имеют: пески, выходы засоленных глин, луговые пустынные засоленные, лугово-болотные, пойменно-луговые засоленные, солончаки, пойменно-луговые, лугово-бурые засоленные, луговые пустынные, болотные.

В пустынной зоне имеется небольшой участок (порядка 554 тыс. га.) незасоленных и несолонцеватых почв.

Почвенный покров полупустынной зоны относится к подзоне светло-каштановых почв с резковыраженной комплексностью. По данным Гипрозема полупустынные почвы представлены следующими разностями (в порядке уменьшения площадей): светло-каштановые обыкновенные, светло-каштановые солонцеватые, солонцы, пойменно-луговые светлые засоленные, луговые светлые засоленные, лугово-каштановые солонцеватые, солончаки, луговые светлые, лугово-каштановые засоленные, пойменно-луговые светлые, лугово-каштановые обыкновенные и лугово-болотные.

Молодость рельефа, засоленность почв, аридность климата способствовали формированию растительного покрова, в основном, представленного полынями и солянками. Всего на территории произрастает около тысячи видов цветковых, растений, но лишь немногим более 100 имеют ландшафтообразующее значение (рис.1.2).

Естественная растительность выполняет две основные функции: ресурсно-сырьевую и ландшафтно-защитную. Последняя заключается, прежде всего, в рельефостабилизирующих, ландшафтноформирующих и почвозащитных свойствах. Пойменная растительность выполняет также водоохраные и рыбоохраные функции.

Наиболее богата и разнообразна растительность полупустынной зоны, а также интразональные травостой в поймах рек, на побережье Каспия и в песках.

Пустынная растительность нечетко проявляет полосное субмеридиональное распределение травостоев, связанное с трансгрессиями Каспийского моря и возрастом территории.

Самая приморская (поздненовокаспийская) часть занята прерывистой полосой косимых тростниковых и клубнекамышовых зарослей, которые оказались затопленными современной трансгрессией. Далее полосой шириной 15-50 км. простираются сочносолянковые растения, маркирующие зону ранненовокаспийской стадии трансгрессии.

Следующую полосу солянковых травостоев образуют бияргунники, развитые большими сплошными массивами, часто в комплексе с полынными пастбищами. Формация бияргуна обычно соответствует зоне позднихвалынской трансгрессии.

По северу Кзылкогинского и Индерского районов распространены целыми массивами кокпековые пастбища, как правило, в комплексе с полынными. Мелкими пятнами кокпечники встречаются в Махамбетском и Жылыойском районах в комплексе с бияргунной и полынной растительностью, индицируя зону ранневалынской трансгрессии.

Крайнюю северную полосу образуют полынно-белоземельные сообщества с разнообразным составом (мятлик, дзень, мортук, еркек и др.), которые постепенно переходят в полупустынную зону.

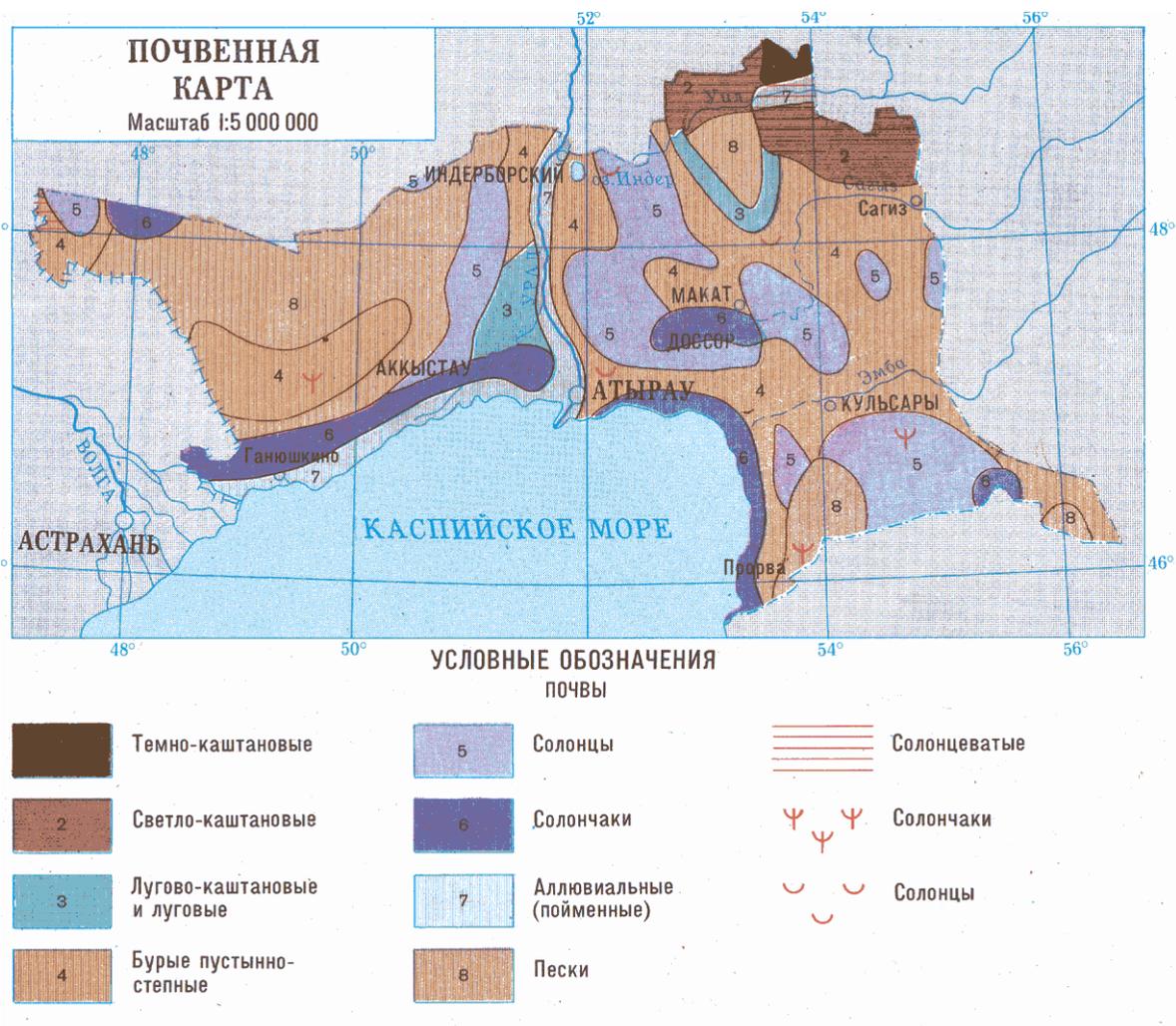
Для полупустыни характерны большие сплошные массивы дерновинно-злаковых и дерновинно-злаково-полынных пастбищ. Основную массу из них дают ковыль сарептский (тырсик), житняк пустынный (еркек), полынь Верха, типчак и ковылок.

При антропогенном давлении наступают угнетение и деградация травостоев с выпадением ценных кормовых видов, замещением их непопадаемыми и ядовитыми представителями.

Таким образом, однотипность элементов природного ландшафта (рельеф, грунтовые воды, почвообразующие и подстилающие породы, почво-растительность, природная защищенность от проникновения токсикантов-загрязнителей на глубину) определяли сегодняшнее состояние почвенно-растительного покрова и способствовали возникновению зональности нарушений почвенно-растительного покрова (рис. 1.3, 1.4). Она (зональность нарушений) находится в настоящее время в начальной стадии своего развития и полностью проявится в ближайшем будущем.

Выделенные почвы на территории области объединены в шесть зон (районов), сходных по составу составляющих их типов почв, комплексов и сочетаний. В каждой из этих зон рекомендованы определенные агромероприятия, сохраняющие и увеличивающие природный потенциал, а также предложены экологические ограничения с целью ослабления или прекращения отрицательного влияния на почвенный покров и предотвращения опустынивания.

**Первая зона.** На крайнем северо-востоке территории области имеются группы земель, которые не требуют коренных мелиораций и улучшений. Они вовлечены в сельскохозяйственный оборот и используются при правильном орошении. Почвы их светло-каштановые нормальные, местами в сочетании с лугово-каштановыми и входят в первую зону, занимающую относительно небольшую площадь.



**Рисунок 1.1- Почвенная карта Атырауской области**



**Рисунок 1.2 - Карта растительного покрова Атырауской области**

Рельеф волнистый, местами увалистый равнинный с отдельными замкнутыми котловинами озер и соров, увалов и саев и слепых протоков (Жамансай, Топракшашты). Абсолютные высоты местности, достигают 100-120 м. Почвообразующими породами служат древнеаллювиальные супеси, реже суглинки.

Почвенный покров представлен светло-каштановыми супесчаными и суглинистыми почвами, местами в комплексе с солонцами и в сочетании с лугово-каштановыми почвами по понижениям рельефа. В понижениях развиты солончаки соровые.

Почвы района характеризуются супесчаным, песчаным и реже суглинистым механическим составом, в пределах верхнего метрового слоя незасолены легкорастворимыми солями, содержат небольшое количество гумуса и подвижных питательных веществ. Грунтовые воды залегают глубоко (8-10 м.), но в результате значительной минерализации могут представлять опасность для вторичного засоления почв при несоблюдении норм и способов полива.

К факторам риска в данном районе относятся потеря биологического потенциала - дегумификация - при нерациональном использовании пахотных и пастбищных земель, а также возникновение солонцовых и эродированных поверхностей.

Экологические ограничения предусматривают соблюдение норм и сроков поливов, способов обработки пахотнопригодных земель для сохранения биологического потенциала (плодородия почв).

Для предотвращения возникновения дефляционных процессов необходимо ограничить поголовье скота и сроки выпаса, ввести рациональные пастбищеобороты.

**Вторая зона.** Ко второй выделенной зоне относится территория, объединенная сходным почвенным покровом, представленным бурыми суглинистыми и супесчаными, песчаными солонцеватыми почвами в комплексе с солонцами бурыми и лугово-бурыми на волнистой равнине, сложенной древнеаллювиальными отложениями в древней дельте р. Уила и Сагиза, на водораздельной части между долинами рек Уил и Сагиз, на холмистой равнине водораздела рек Эмба-Сагиз. А также в этот район входят солонцовые комплексы с бурыми солонцеватыми почвами, сформированными на суглинках и глинах, реже супесях и песках, подстилаемых засоленными морскими отложениями.

Легкий механический состав почв является фактором риска для возникновения дефляционных процессов при нерациональном пастбищном использовании, в результате чего происходит возникновение очагов дефляции, обнажение солонцовых уплотненных горизонтов почв, образование такыровидных поверхностей.

Необходимо ограничение пастбищного использования, регулирование выпаса поголовья скота для сохранения почвенного покрова и его плодородия. Техногенное воздействие несет в описываемой зоне необратимые изменения, выражающиеся в загрязнении почвенного покрова, возникновении сорных солончаковых поверхностей. Необходимо соблюдение мер по сохранению и восстановлению почвенного покрова. Ограничить техногенную нагрузку прокладывание дополнительных дорог и коммуникаций, необратимо влияющих на почвенный покров, количество техники.

**Третья зона.** В третьей зоне объединены массивы грядово-бугристых и равнинных закрепленных и полужакрепленных растительностью песков. Самый крупный Нарынский песчаный массив занимает огромную территорию в междуречье Волга-Урал и граничит на востоке с районами древних дельт Урала, а на юге - с приморской равниной. Тайсойганский песчаный массив находится в дельте, реки Уил и пески Бийрак в правобережной части дельты. Каракумский массив песков расположен на северо-восточном побережье Каспийского моря.

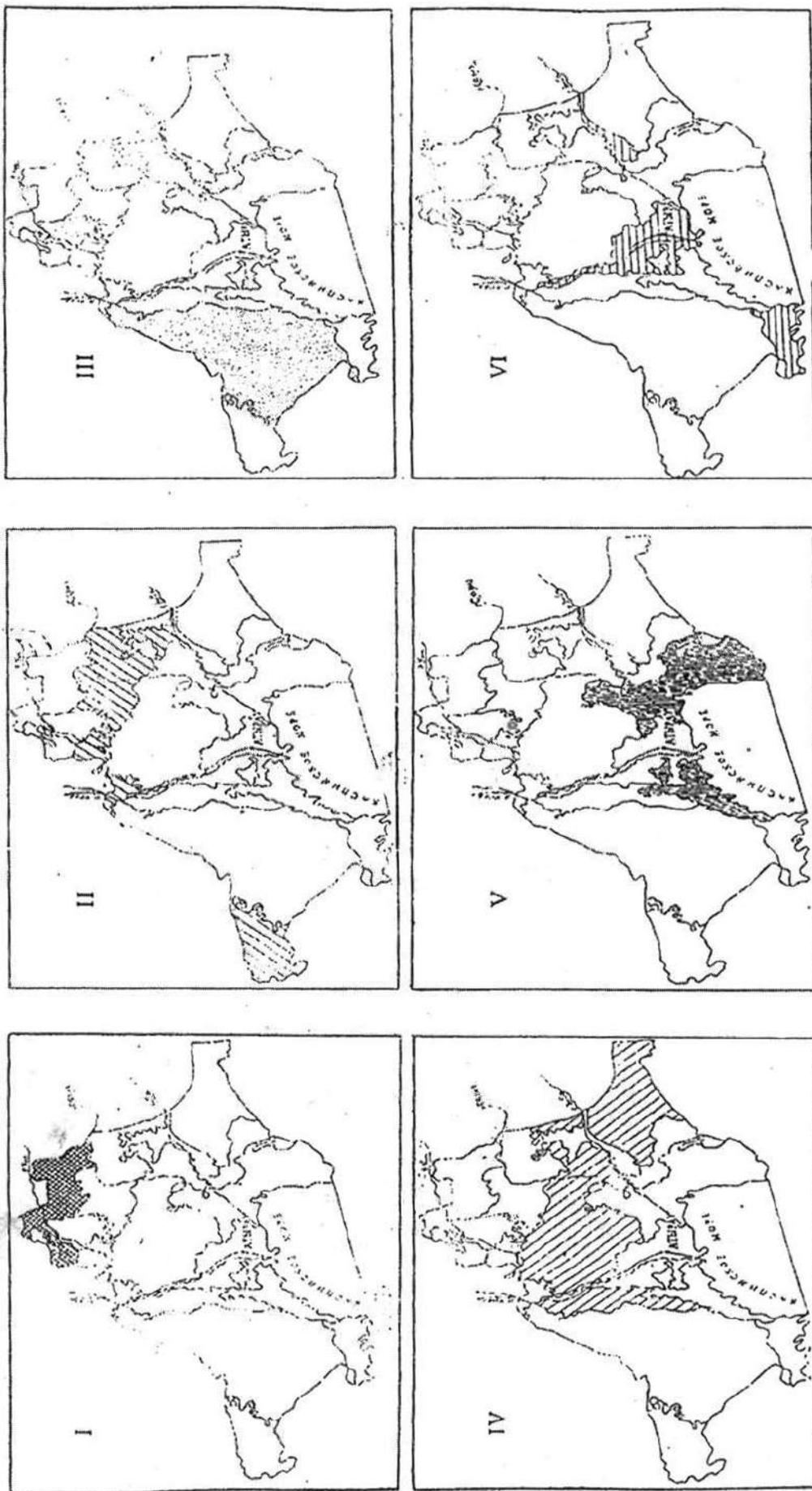


Рис. 1.3 Зональность (возможная в будущем) нарушения почвенного покрова:

Легенда к рис. 1.3

Нарушения (настоящие и возможные в будущем) почвенного покрова

 Потеря биопотенциала (плодородия) светлокаштановых почв и вторичное засоление

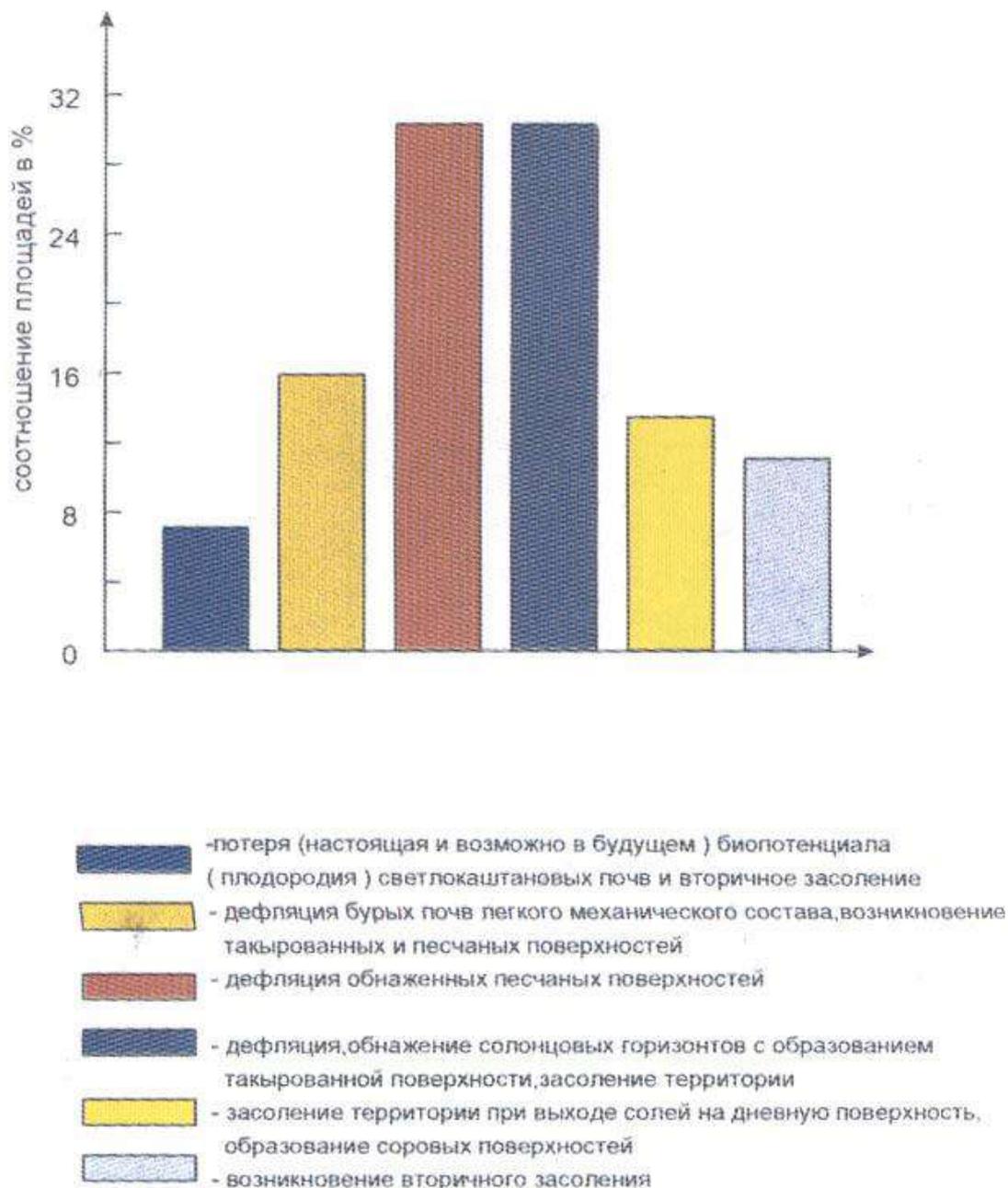
 Дефляция бурых почв легкого механического состава, возникновение такыровидных и песчаных поверхностей

 Дефляция обнаженных песчаных поверхностей в результате изреживания растительного покрова

 Засоление территории при выходе солей на дневную поверхность, образование соровых поверхностей

 Возникновение вторичного засоления

 Дефляция, обнажение солонцовых горизонтов с образованием такыровидной поверхности, засоление территории



**Рисунок 1.4 - Соотношение площадей почвенного покрова различной степени нарушений (настоящее и возможное в будущем)**

Массивы песков образованы примитивными рыхлопесчаными почвами. Они имеют важное хозяйственное значение как хорошие пастбища, для круглогодичного выпаса и отчасти как сенокосы. В результате длительного интенсивного, зачастую неумеренного использования травостоя песков к

настоящему времени он оказался в значительной степени изреженным и засоренным (адраспан, эбелек), отдельные участки песков обнажены и приведены в подвижное состояние. Необходимо проводить здесь регулирование выпаса скота, введение рационального пастбищеоборота, включающего ограничение времени и места стоянки изменение скотопрогонов.

Дополнительную нагрузку пески несут в зонах техногенного воздействия при разработках и добыче нефти и газа. В результате увеличиваются площади обнаженных и разбитых песков, где усиливаются процессы дефляции. Необходимые ограничения воздействия предусматривают уменьшение числа дорог, площади, вводимой в процесс нарушения и загрязнения, техники, используемой при нефтедобыче.

**Четвертая зона.** Четвертая зона представлена солончаками типичными и приморскими, соровыми в комплексе с луговыми бурыми солончаковатыми или пойменными луговыми бурыми солончаковатыми.

Территория зоны занимает полосу морского побережья, которая разделена современной дельтой р. Урал на восточную и северную часть. Особенность почв территории состоит в высокой степени засоления почвенного профиля легкорастворимыми солями. Грунтовые воды в пределах приморской равнины залегают на глубине 1-4 м., преимущественно соленые и сильносоленые (30-140 г./л.).

Техногенное воздействие на почвы зоны возможно приведет к выходу на дневную поверхность дополнительного количества солей, образованию обширных сорových территорий, лишенных растительного покрова. Для сохранения и стабилизации процессов почвообразования и соленакопления необходимы меры по предотвращению и ограничению влияния на засоленные почвы территории. В их число входят уменьшение площадей, вводимых в процесс разработки и добычи нефти и газа, подъездных дорог к буровым, техники, ограничения загрязнения продуктами добычи почвенного покрова.

**Пятая зона.** В пятую зону включены пойменные луговые, лугово-болотные и лугово-бурые почвы приморской полосы восточной, отмирающей части дельты р. Волги, сформированные на аллювиальных отложениях с преобладанием суглинков и супесей, а также лугово-каштановые и лугово-бурые почвы современной дельты и долины нижнего течения р. Уил, сложенной слоистыми суглинистыми, супесчаными отложениями и луговые бурые солончаковатые и солончаковые суглинистые, пойменные лугово-болотные бурые засоленные, солонцеватые древней дельты р. Урал на древнеаллювиальных тяжелосуглинистых и глинистых засоленных отложениях.

Территория зоны имеет земледельческое и пастбищное использование. На поливных участках возделываются сельскохозяйственные культуры, где при нарушении норм полива возможно смыкание поливных вод с минерализованными грунтовыми водами и возникновение вторичного засоления земель. Нарушения проявляются на пахотных землях без проведения коренных мелиораций, включающих прокладку оросительной

сети, соблюдение норм и сроков полива, промывкой почв и отводом минерализованных грунтовых вод (дренаж).

Предупреждение вторичного засоления на поливных землях с близким залеганием минерализованных грунтовых вод и рациональное использование пахотно-пригодных земель с применением коренных мелиораций сохраняет биологический потенциал почв. Нарушение норм использования земель вызывает необратимые нарушения, связанные с увеличением площадей засоленных почв.

Ограничения влияния на почвенный покров района связаны с уменьшением нагрузки на почвенный покров территории, включающих уменьшение воздействия техники при разработке и добычи нефти.

**Шестая зона.** Шестая зона включает территорию распространения солонцов пустынных, которые образуют комплексы и сочетания с лугово-бурными солонцеватыми почвами, а, также, лиманно-луговыми солонцеватыми почвами вдоль правого и левого берега р. Урал на древнеаллювиальных, часто слоистых, засоленных глинах и суглинках. Далее солонцы пустынные получили распространение на древних отмерших, наложенных дельт р. Уила, Сагиза и Эмбы, включающих систему гряд и соров урочищ Тентексор и Джамансор на косослоистых суглинках, в сорах развиты соровые солончаки на иловатых глинах. Южнее долины р. Эмбы получили распространение солончаки, солончаковатые и бурые солонцеватые почвы, развитые на маломощных каспийских отложениях легкого механического состава, создающие между собой различные комплексы.

Территория зоны используется в качестве пастбищ для скота и сенокосов. Техногенное воздействие на засоленные и солонцеватые почвы зоны приводит к выходу на дневную поверхность засоленных почвообразующих пород, что влечет возникновение дополнительных засоленных площадей. Оно способствует возрастанию уровня дефляции поверхности, переносу солей на территории, расположенные поблизости.

Экологические ограничения в зоне связаны с уменьшением техногенного влияния, приводящего к возникновению бросовых земель с засоленной и покрытой такырами поверхностью. Необходимо ограничить проведение дополнительных дорог, количество привлекаемой для работ техники, уменьшить площадь земель, вовлекаемых в технологический процесс.

Ограничения, связанные с соблюдением агротехнических мероприятий в сельскохозяйственном отношении необходимы для сохранения биопотенциала почв.

Территория области характеризуется наличием больших площадей, покрытых засоленными, солонцеватыми почвами и песками, которые являются слабо устойчивыми к внешним воздействиям. При усилении таких воздействий возникает возможность перехода таких почв в качественно новое состояние. В районах постоянного воздействия процесс перехода почв в качественно новое состояние (неблагоприятное) проходит все интенсивнее. Для уменьшения нарушений необходимы ограничения с целью

эффективного использования земельных ресурсов и сохранения их биологического потенциала.

### **1.5 Прогноз изменения природного потенциала земель области на ближайшее будущее**

Экологическая ситуация в Атырауской области резко обострилась. Регион находится в предкризисном состоянии. Этому способствовали увеличение загрязнения природной среды в связи с развитием нефтегазового комплекса, деятельностью военных полигонов и предприятий сельскохозяйственного назначения, затоплением значительной территории в результате повышения уровня Каспийского моря.

В настоящее время экологическая ситуация Атырауской области имеет следующую картину: - опустынивание территории, по разным оценкам специалистов 38-40% от общей площади области:

- низкую продуктивность сельхозугодий;
- наличие на нефтяных промыслах около 1 млрд. м<sup>3</sup> попутной воды; утилизировать ее в будущем практически невозможно; очистка ее стоит очень дорого; закачать обратно в пласт можно лишь незначительную ее часть;
- при добыче нефти утилизировать растворенный в воде попутный газ также не представляется возможным;
- замазучивание земель с глубиной проникновения до 10 м;
- загрязнение углеводородами вод, земель, атмосферы;
- болезни рыб; в 1996г. 40% выловленных судаков оказались непригодными для употребления.

Когда в Атырауской области добывался около 10 млн. тонн нефти в год, общие выбросы в атмосферу составляло порядка 140-160 тыс. т. в год.

Предполагается ежегодно увеличивать добычу нефти. В дальнейшем довести ее до 74-150 млн. т. нефти в год. При этом соответственно возрастут выбросы загрязнителей в атмосферу пропорционально уровню добычи - до 1,4-2,8 млн. т. в год. При таких выбросах загрязняющих веществ в атмосферу против нынешних 140-160 тыс. т. коренным образом изменится в худшую сторону экологическая ситуация области, что может отразиться на условиях существования людей, фауны и флоры.

В книге [168] нами были приведены данные по общему экологическому состоянию земель и темпам деградации почвенно-растительного покрова начиная с 1950-1961 гг. При этом постоянно росли высокими темпами площади земель с сильно и очень сильноизмененным почвенно-растительным покровом.

С 1961 по 1982 гг. площади сильно и очень сильноизмененных земель увеличились на 91667 га. в год, а с 1982 по 1996 гг. - на 149642 га. в год или темпы ежегодного роста площадей этих земель последнего периода (1982-1996гг.) были выше на 63,25% по сравнению с предыдущим (1961-1982гг.) периодом. Если предположить, что такие темпы деградации природной среды сохранятся в будущем до 2010 года, то ежегодный рост площадей

сильно и очень сильноизмененных земель составит 244290 га. (рис.1.5). Со временем площади слабоизмененных и среднеизмененных земель постепенно будут уменьшаться и они будут переходить в земли более высокой степени деградации - в сильно и очень сильноизмененные категории земель. Темпы образования соров, такыров и прочих земель, находящихся в критическом состоянии, также постоянно будут увеличиваться. В принципе, если произойдет в ближайшем будущем резкий скачок в сторону увеличения объема добычи нефти и газа в регионе и из акватории Каспийского моря, если будут активизироваться работы в целом нефтегазового комплекса с его многочисленными инфраструктурами, то ежегодные темпы деградации почвенно-растительного покрова области будут очень высокими и, возможно, возрастут в несколько раз по сравнению с нынешними.

### **1.6 Рекомендация по сохранению потенциала почвенно-растительного покрова и по рациональному землепользованию Атырауской области**

При выборе научно обоснованных мер по сохранению потенциала почвенно-растительного покрова и рациональному землепользованию Атырауской области, прежде всего, необходимо учитывать:

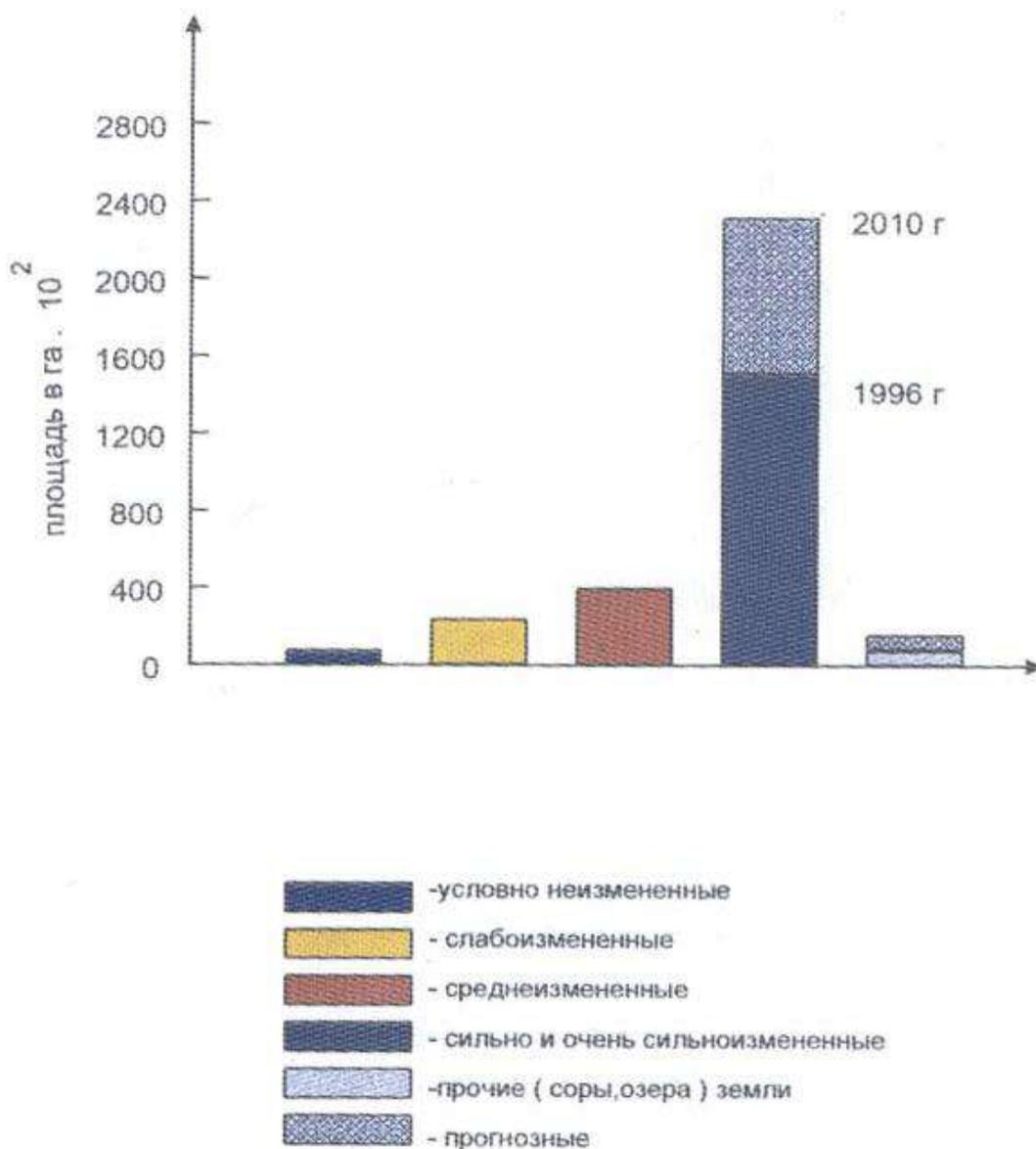
- возобновляемость ресурса, т.е. саморегуляцию воспроизводства и степень сохранения средней биопродуктивности;

- возможность сохранения биоразнообразия, в частности разнообразия флористического состава, в том числе его посезонного разнообразия, меняющегося в природных условиях в зависимости от погоды по сезонам и увлажненности (засушливости) в разные годы;

- сохранность структуры сообществ или устойчивость ярусного сложения и доминирования видов в ярусах, их замена и выпадение в зависимости от воздействия внешних факторов и изъятия ресурсов при использовании. Как известно, пустынные сообщества имеют двух-четырёхярусную структуру. Но увеличение или уменьшение количества ярусов не всегда характеризует устойчивость экосистемы. Требуется анализ проективного покрытия и экобиоморфдоминантов в ярусах (их жизненной формы и экологии);

- обратимость при нарушении. Имеется ввиду восстановление экосистемы при снятии воздействия. Это наиболее значимо и требует конкретного анализа на уровне элементарных экосистем.

Обратимость - есть способность к регенерации до климаксового устойчивого уровня - уровня природной (зональной) экосистемы, соответствующей экологическим естественным условиям или способность к восстановлению прежней, соответствующей естественной среде обитания, растительности в данном классе экосистем, фоновому состоянию. Наибольшая сложность оценки обратимости состоит в выявлении времени возможного восстановления системы и порога, за которым восстановление практически невозможно. Особенно это касается обратимости почвенных процессов и восстановления рельефа нарушенных ландшафтов.



**Рисунок 1.5 - Прогноз среднегодового (до 2010 года) темпа деградации земель**

Для них длительность восстановления превышает пределы возможного предоставления "отдыха", режима временной заповедности или щадящего режима использования (более 10 лет). Таким образом, обратимость требует оценки: за какой промежуток времени она возможна в конкретных условиях.

Совершенно необходим учет деталей воздействия на конкретные экосистемы, например, сезонности выпаса и его степени, количества и густоты дорог при учете ранимости почвы, ее механического состава и т.д. Наиболее частым симптомом нарушения экосистем и потери (уменьшения) устойчивости является засуха, усугубляемая антропогенной длительностью, не снижающей своих нагрузок в засушливые годы. При недостатке сена, например, производится заготовка полукустарничков (полыни) путем выкорчевки на пастбищах, выкашиваются пастбищные корма, что приводит к усилению процессов деградации и снижению устойчивости растительности к внешним воздействиям.

В зависимости от степени устойчивости пастбищ к выпасу, а также, учитывая конкретное местообитание, следует проводить следующие

мероприятия по их улучшению: внедрение и освоение пастбищеоборотов, подсев трав и кустарников, регулируемый выпас, огораживание, дополнительное обводнение.

При этом необходимо учитывать, что огораживание предусматривается на территориях, не пострадавших от выпаса и на интенсивно используемых, в последнем случае должно проводиться дополнительно коренное улучшение, которое, и основном, выполняется в виде полос (полосное) с помощью таких культур как жузгун, саксаул, терескен, изень, волоснец, кейреук.

На территориях, в незначительной степени пострадавших от интенсивного использования, необходимо проводить поверхностное улучшение механическим способом - нарезка закрытых и открытых борозд поперек направления господствующих ветров.

На сбитых и деградированных пастбищах следует внедрять четырехгодичный, четырехучастковый пастбищеоборот с предоставлением отдыха одному из участков и проведение культуротехнических мероприятий (подсев трав, удобрение и т.д.). Для пастбищ, находящихся в незначительных стадиях сбоя, должен быть предусмотрен четырехгодичный, четырехучастковый пастбищеоборот с чередованием в сезонах сроков использования (весной - в первый срок и вторично осенью, весной во второй срок и вторично осенью, весной в третий срок - без осеннего использования).

На пастбищах, которые находятся в относительной сохранности - это полынные, полынно-эфемеровые, полынно-солянковые следует предусматривать трехгодичный пастбищеоборот с чередованием сезонов использования в загонах.

Мероприятия по улучшению природных кормовых угодий, как правило, должны разрабатываться для конкретных условий местообитания: улучшение песков, солонцов, глинистых засоленных или солонцеватых массивов с учетом конкретных почв, например, бурых супесчаных слабосолонцеватых и т.д. При проектировании мероприятий по улучшению природных пастбищ необходимо всегда решать вопрос - на какой стадии пастбищного сбоя и степени засорения какой вид мероприятия будет более эффективен и экономичен. Восстановить необходимо травянистый покров и кустарниковый ярус. Нужно посадки кустарников (жузгун, саксаул) в полосах сочетать с межполосным посевом трав (изень, терескен). Некоторые участки песков покрыты эфемеровой или эфемероидной растительностью, другие представляют собой разреженные заросли шагыра - сильносбитые пастбища, травостой которых изменился в значительной степени и в настоящее время является вторичным, необходимы преимущественно посадки кустарников в виде полос. Наименьшие площади занимают полынные, полынно-еркековые пастбища с редкими кустарниками - жузгуном, песчаной акацией, остатками былых травостоев.

В свете новых экологических подходов в использовании земель, материалы экологических изысканий, особенно карты нарушенности экосистем должны быть базовыми при организации пастбищной территории области.

## **Раздел 2 Влияние загрязнения воздушного бассейна на здоровье населения Атырауской области**

В разделе приводятся результаты исследования проблемы о влиянии загрязнения воздушного бассейна Атырауской области на здоровье населения. В результате большой техногенной нагрузки и недостаточным соблюдением экологических и технологических требований экологическому состоянию наносится значительный ущерб Атырауской области, в том числе здоровью его жителей. Основные результаты исследований по данному разделу изложены в книге [176] и в публикациях [342-344].

### **2.1 Источники загрязнения**

Длительное воздействие всех источников загрязнений на окружающую среду создало в Атырауской области предкризисную экологическую ситуацию. В различной степени загрязнены атмосферный воздух, вода, земля и почвенно-растительный покров, что отражается на состоянии флоры, фауны и здоровья населения.

Основными источниками загрязнения природной среды являются: топливно-энергетический комплекс (нефте- и газодобывающая, нефтеперерабатывающая, нефтехимическая и др. виды промышленности), предприятия по добыче и транспортировке горно-химического сырья, киров, строительных материалов, наличие нефтепровода Мангышлак-Самара, газопровода Средняя Азия-Центр, водовода Кигаш-Новый узень, высоковольтных линий, ведение буровых работ, деятельность ряда сельскохозяйственных и животноводческих организаций, частных фирм и увеличение транспортных средств.

В 1999 году исполнилось 100 лет со дня первой добычи и транспортировки нефти и газа из Атырауской области. За это время ресурсы 24 месторождений выработаны. 43 месторождения находятся в разработке; ресурсы 18 месторождений подготовлены к освоению; в разведке находится 9 месторождений. Объем добычи нефти по годам (тыс. т.): 1985 - 2793,3; 1986 - 2675,4; 1987 - 2587,4; 1988 - 2559,2; 1989 - 2551,9; 1990 - 2507,2; 1991 - 3892,1; 1992 - 5191,1; 1993 - 4147,7; 1994 - 4620,7; 1995 - 5204,5; 1996 - 7742,9; 1997 - 9732,8 (рис. 2.1). В связи с увеличением объема добычи ресурсов нефти и газа увеличиваются выбросы вредных веществ в атмосферу.

Нефть частично перерабатывается на Атырауском нефтеперерабатывающем заводе с производительностью до 4,0 млн. т в год. Предприятия нефтегазового комплекса являются главными загрязнителями природной среды. Всего по области имеется 248 стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха, в том числе по г. Атырау - 101, по Курмангазинскому району - 26, Махамбетскому - 18, Жылыойскому - 41, Исатайскому - 13, Макатскому - 15, Индерскому - 23 и Кзылкогинскому - 11. Общие потенциальные выбросы в атмосферу оцениваются в 365980 тыс. т вредных веществ.

Постоянными источниками загрязнения являются автотранспортные средства. На 1.09.1998г. зарегистрировано 38901 автотранспортных единиц, из них в г. Атырау - 19269 единиц.

В области на учете состоит 274 водопользователя. Забор воды из природных водных объектов на 1997г. составил 447,4 млн. м<sup>3</sup>, в том числе из подземных вод 22,65 млн. м<sup>3</sup>. Использовано 389,3 млн. м<sup>3</sup>, из них на производственные нужды 40,4 млн. м<sup>3</sup>, хозяйственные и питьевые - 23,0 млн. м<sup>3</sup>, для орошения - 263,45 млн. м<sup>3</sup>. В системе оборотного и повторного водоснабжения использовано 197,3 млн. м<sup>3</sup>.

Всего 42 предприятия сбрасывают в водоемы, поля испарения, рельеф местности, подземные горизонты сточные воды. Потенциальный объем сбрасываемых вод на 1998г. составляют 246,3 млн. м<sup>3</sup>. В составе сточных вод (в тыс. тонн): нефтепродукты - 258,11; хлориды - 23245,2; сульфаты - 14563,9; нитриты - 21,32; нитраты - 354,2; железо - 42,1; фенол - 14,2; взвешенные вещества - 3650,2; азот органический - 212,4; СПАВ - 58,0.

Источниками загрязнения окружающей среды различными отходами являются предприятия топливно-энергетического комплекса, машиностроения, промстройматериалов, техобслуживания автотранспорта. Сюда же относятся различные бытовые отходы. Всего учтены отходы 20 предприятий с потенциальным годовым объемом отходов 77864,6 тонн. Отходы по типам распределяются (в тоннах): нефтешламы - 1403,0; бытовые - 17022,1; промышленные - 4333,0; навоз - 5012,0; шламы - 3,0; токсичные твердые - 19500,0; медицинские - 7,0; замазученные грунты - 450,0; буровой шлам - 2640,0; глинисто-гипсовые - 32000,0; строительные - 5,0.

По-прежнему очень низким остается уровень утилизации всех видов отходов.

## **2.2 Состояние атмосферного бассейна**

Вся территория области относится к степной зоне, характеризующейся большой подвижностью воздуха. Редко создаются застойные зоны, способствующие накоплению вредных веществ.

На территории области очаги загрязнения воздушного бассейна локализованы и приурочены, в основном, к городу, населенным пунктам и местам разработки нефтяных месторождений.

Основной промышленный потенциал за исключением многочисленных объектов нефтегазового комплекса сосредоточен в г. Атырау. В нем расположено более 40 предприятий нефтепереработки, теплоэнергетики, машиностроения, строительных материалов, легкой, пищевой отрасли, автотранспортные предприятия.

Более 80% от общих выбросов от стационарных источников приходится на ТОО «Тенгизшевройл», ПФ «Эмбаунайгаз»АО «Разведка. Добыча. Казмунайгаз», Атырауский нефтеперерабатывающий завод и Атыраускую ТЭЦ.

С выбросами предприятий и энергоисточников в воздушный бассейн города поступает 62 наименования вредных примесей I- I V классов опасности (табл. 2.1). В выбросах нефтехимического комплекса ТОО

“Тенгизшевройл” обнаружено 39 соединений, являющихся токсичными веществами.

Состояние атмосферного воздуха территории Атырауской области из года в год ухудшается. В связи с увеличением добычи нефти и ростом количества транспортных средств увеличиваются объемы выбросов в атмосферу ядовитых веществ (табл. 2.2, рис.2.2). Если в 1985 году в атмосферу выбросы от стационарных источников и от автотранспортных средств суммарно составляли 94,96 тыс. тонн, то в 1997 году количество их достигло 203,99 тыс. тонн. За 1995-1997гг. количество выбрасываемых вредных веществ в воздушный бассейн от стационарных источников выросло в 2,38 раза, от передвижных источников - в 1,8 раза и суммарно в 2,15 раза.

В настоящее время главным загрязнителем атмосферного бассейна области является ТОО “Тенгизшевройл”. Им добыто нефти в 1995г. - 2538,9 тыс. тонн, в 1996г. - 4865,4 тыс. тонн и в 1997г. - 6948,7 тыс. тонн. При этом выбросы загрязняющих веществ в атмосферу составили только от стационарных источников (табл. 2.3) соответственно: в 1995г. - 10287,46 т., в 1996г. - 28222,56 т, в 1997г. - 72602,09 т. (или 53,4% от общих выбросов ядовитых веществ в воздушный бассейн от стационарных источников Атырауской области). ТОО “Тенгизшевройл” с каждым годом увеличивает выбросы ядовитых веществ (39 наименований и 7 групп суммации) на единицу выпускаемой продукции. Так, на одну тонну добытой нефти выбросы ядовитых веществ в 1995 году составили 4,05 кг., в 1996г. - 5,68 кг., в 1997г. - 10,45 кг. (табл. 2.4). При этом из выброшенных в атмосферу количеств сернистого ангидрида могло образоваться в 1995г. - 10348 т., в 1996г. - 18671 т. и в 1997г. - 44131 т. серной кислоты.

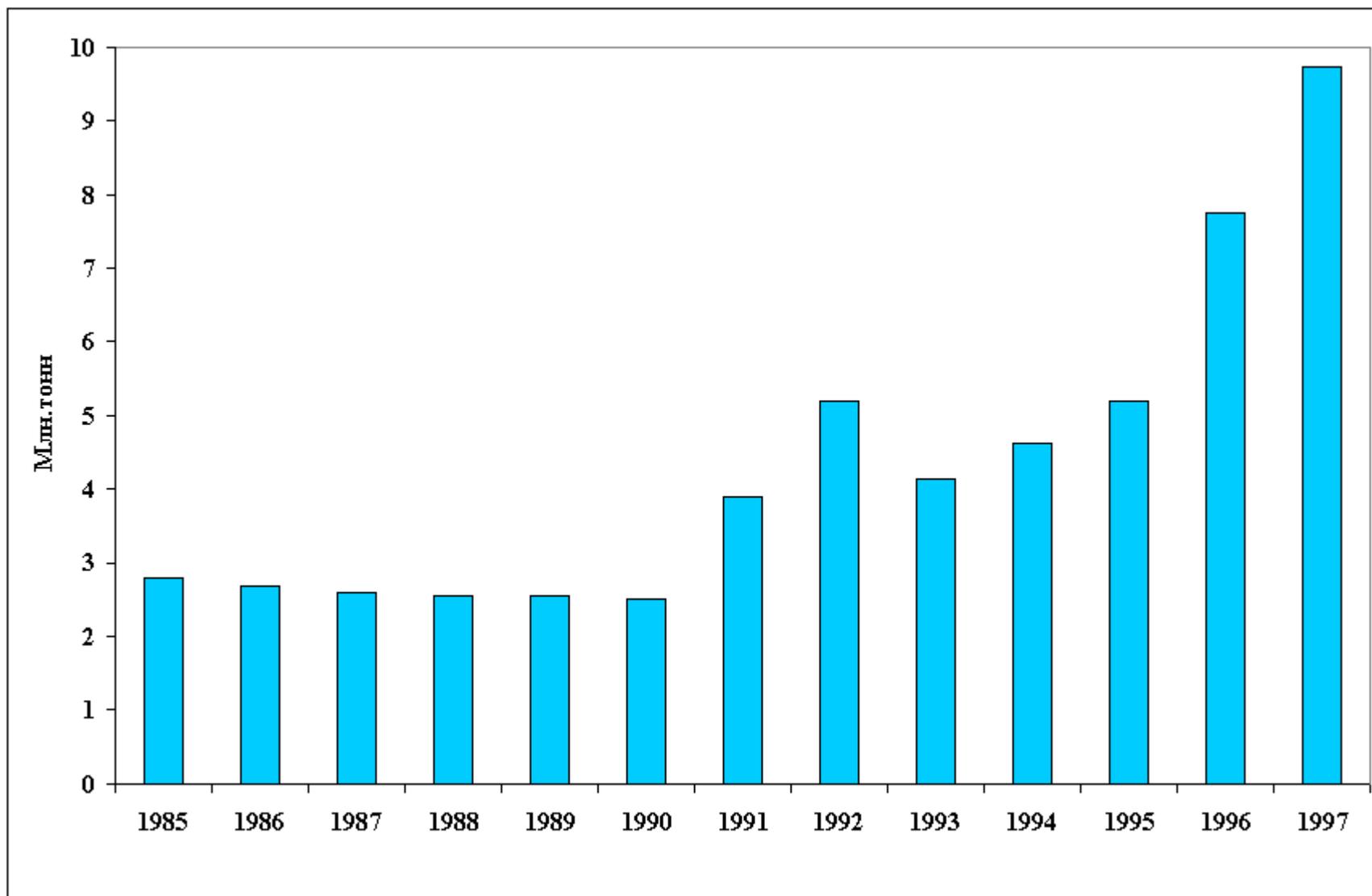
Значительное увеличение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников ведет к увеличению выбросов в воздушный бассейн окиси углерода (угарного газа), количество которого по АО “Эмбаунайгаз”, АО “Тенгизмунайгаз” и ТОО “Тенгизшевройл” суммарно составило в 1995г. - 25540,27 т., в 1996г. - 28920,61 т., в 1997г. - 46349,2 т. (рис. 2.3).

Кроме того, по данным западных ученых, переноса химических загрязняющих веществ показывает, что в среднем лишь 10-25% выбросов серы и окислов азота остается в районе самого выброса в пределах квадрата со стороной 150 км. Средняя концентрация этих газов самая высокая в районе расположения источника выбросов.

Если исходить из этих установок, то в 1985 году в квадрате стороной 150 км могли остаться 23,74 тыс. т., а в 1997г. уже 498,2 тыс. т. (рис. 2.4).

Судя по отчетным данным, по ТОО “Тенгизшевройл” аварийные ситуации возникают по следующим причинам:

- нарушение норм технологического режима производства или отдельного процесса;
- механический отказ, вызванный разрушением деталей;



**Рисунок 2.1 - Динамика роста объема добычи нефти по Атырауской области**

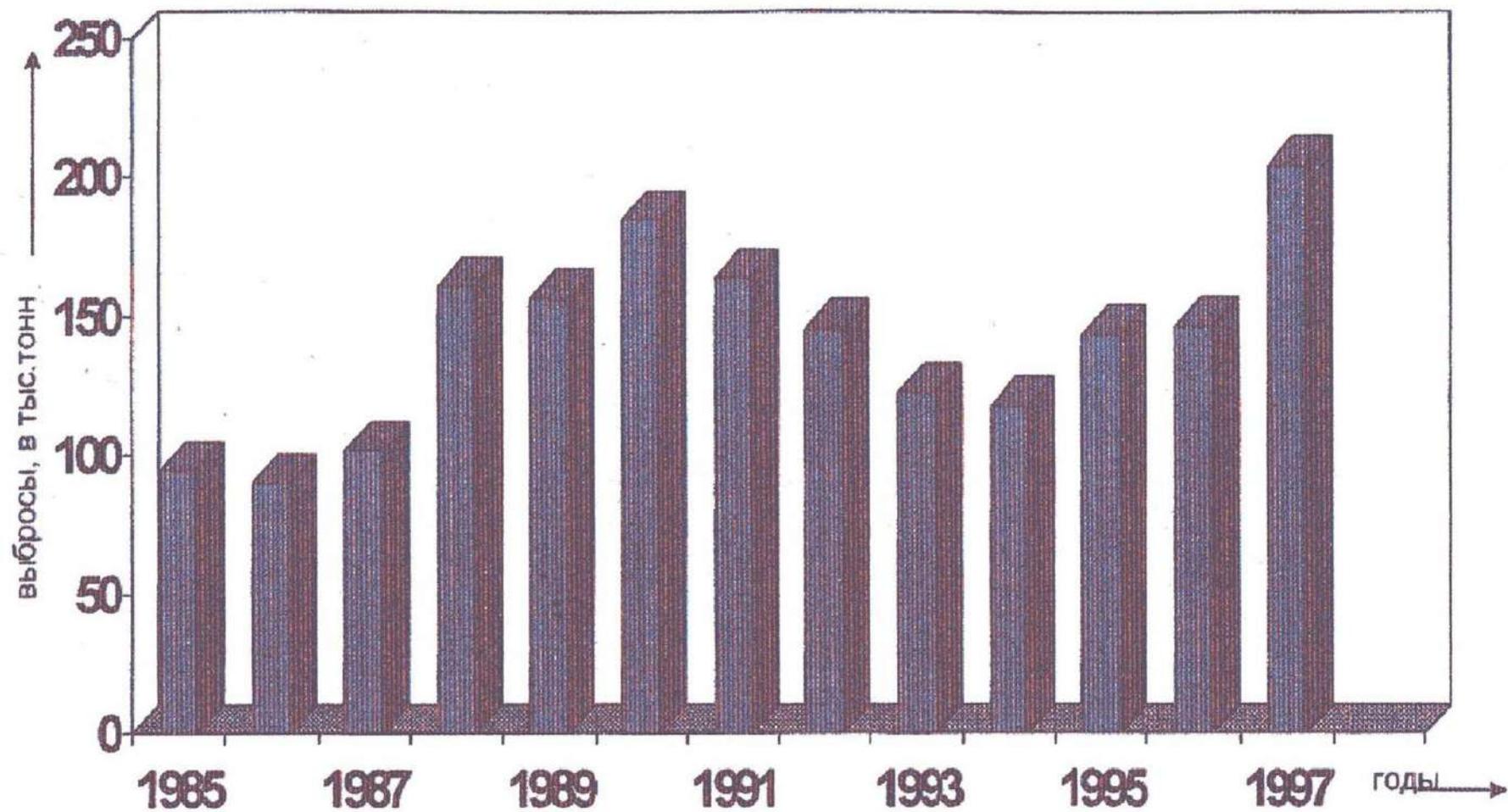


Рисунок 2.2 - Динамика роста выбросов в атмосферу по Атырауской области

**Таблица 2.1 -Перечень веществ, загрязняющих атмосферу города Атырау**

№№	Наименование вещества	ПДК м.р., ПДК с.с., ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
1	2	3	4
1.	Углеводороды нефти	5,0	4
2.	Сернистый ангидрид	0,5	3
3.	Диоксид азота	0,085	2
4.	Окись углерода	5,0	4
5.	Оксид азота	0,4	3
6.	Пыль неорганическая	0,5	3
7.	Взвешенные вещества (твердые частицы)	0,5	3
8.	Пыль органическая	0,5	3
9.	Углеводороды предельные	100,0	4
10.	Углеводороды непредельные	1,5	3
11.	Сажа	0,15	3
12.	Сероводород	0,008	2
13.	Пыль древесная	0,5	3
14.	Пятиокись ванадия	0,02	1
15.	Фтористый водород	0,02	2
16.	Формальдегид	0,035	2
17.	Альдегиды	0,01	3
18.	Пыль металлическая	0,5	3
19.	Пыль цементная	0,3	3
20.	Фенол	0,01	2
21.	Пыль угольная	0,15	3
22.	Зола	0,5	3
23.	Пыль коксовая	0,15	3
24.	Аммиак	0,2	4
25.	Бенз(а)пирен	1 x 10 <sup>-7</sup>	1
26.	Бутилацетат	0,1	4
27.	Ксилол	0,2	3
28.	Дифторхлорметан	100,0	4
29.	Аэрозоль щелочи	0,01	-
30.	Масляный туман	0,5	3
31.	Оксиды железа	0,04	3
32.	Изопропиловый спирт	0,6	3
33.	Спирты (С <sub>3</sub> и выше)	0,01	3
34.	Соляная кислота	0,2	2
35.	Поваренная соль	0,15	3
36.	Аэрозоль серной кислоты	0,3	2
37.	Спирт этиловый (этанол)	5,0	4
38.	Пары бензина	5,0	4
39.	Толуол	0,6	3
40.	Хромовый ангидрид	0,0015	1
41.	Сольвент	0,2	4

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
42.	Уайт-спирит	1,0	4
43.	Этилцеллозольв	0,7	3
44.	Амины	0,005	2
45.	Валериановая кислота	0,03	3
46.	Акролеин	0,03	2
47.	Аэрозоль краски	0,5	-
48.	Хлористый цинк	0,05	2
49.	Оксид марганца	0,01	2
50.	Свинец и его соединения	0,0003	1
51.	Этилмеркаптаны	0,05	2
52.	Природные меркаптаны	$9 \times 10^{-6}$	2
53.	Метилмеркаптаны	$9 \times 10^{-6}$	2
54.	Сульфиды	0,07	2
55.	Фурфурол	0,05	3
56.	Уксусная кислота	0,2	3
57.	Дибензапирен	-	1
58.	Скипидар	2,0	4
	<b>Автотранспорт</b>		
59.	Окись углерода	5,0	4
60.	Углеводороды	5,0	4
61.	Диоксид азота	0,085	2
	<b>Эффектом суммации обладают:</b>		
1.	Диоксид азота и диоксид серы.		
2.	Пятиокись ванадия и диоксид серы.		
3.	Сероводород и диоксид серы.		
4.	Ацетон и фенол.		
5.	Диоксид серы, аммиак и диоксид азота.		
6.	Диоксид азота, окись углерода, диоксид серы и фенол.		
7.	Пары серной и соляной кислот.		
8.	Диоксид азота и формальдегид.		
9.	Аммиак и формальдегид.		

**Таблица 2.2 -Динамика изменения выбросов вредных веществ в атмосферу Атырауской области в тыс. тонн**

Выбросы	Г о д ы												
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
От стационарных источников	57,1	54,03	60,98	96,31	93,7	94,07	99,49	82,64	74,49	72,05	81,2	84,2	135,99
От автотранспорта	37,86	35,82	40,43	63,85	62,12	90,08	63,73	62,68	47,72	45,08	61,58	61,5	68,0
Всего выбросов	94,96	89,85	101,41	160,16	155,82	184,15	163,22	145,32	122,21	117,13	142,78	145,7	203,99

**Таблица 2.3 - Выбросы загрязняющих веществ по ТОО “Тенгизшевройл” по годам**

Наименование	Ед. изм.	1995		1996		1997	
		разреш.	факт.	разреш.	факт.	разреш.	факт.
Сернистый ангидрид	тн	6297,578	8448,93	5730,0	15244,55	5958,71	36031,07
Сероводород	-”-	38,340	2,950	24,19	3,940	36,895	20,38
Окись углерода	-”-	2991,890	558,87	3084,88	7320,21	5316,594	25803,68
Окислы азота	-”-	2553,102	1135,05	2534,29	2229,72	2335,511	5334,17
Углеводороды	-”-	744,46	105,89	854,17	3472,35	4040,729	5152,95
Прочие	-”-		38,74		0,529		26,59
ИТОГО:	-”-	1274,83	10287,46	12278,18	28222,56	18120,641	72602,09

**Таблица 2.4 - Выработка нефти, выбросы и объемы сжигания газов на факелах в ТШО за 1993-2001гг.**  
(по данным областного Управления экологии)

<b>Годы</b>	<b>Добыча нефти, тонн</b>	<b>Объем сжигания газов на факелах, км<sup>3</sup></b>	<b>Объемы выбросов, тонн</b>	<b>Выбросы в кг на 1 тонну добытой нефти</b>
1993	1491777	3167,95	2378,16	1,59
1994	1926114	24713,15	4248,32	2,2
1995	2538973	120858,2	10287,49	4,05
1996	4954894	24271,7	28222,55	5,7
1997	6935385	915274,8	72599,45	10,47
1998	8475733	1649051,2	82328,33	9,71
1999	9586648	1810429,65	75007,93	7,8
2000	10499359	1760697,76	62964,47	6,0
2001	12480859		78448,9	6,28
Сумма	58889742	6526464,41	416485,6	Среднее 7,07 кг

- организационно-технические, вызванные прекращением подачи электроэнергии, ошибками персонала, прекращением подачи сырья.

Залповые выбросы возникают при пуске нового оборудования, выполнении плановых ремонтных работ, кратковременном сбросе или сжигании газа и жидкости, содержащих вредные вещества, согласно технологическому регламенту.

По отчетам о выбросах веществ фирмы ТОО «Тенгизшевройл» за 1996 год сожжено на факельных устройствах:

- товарного газа	490,0 тыс. м <sup>3</sup>
- очищенного газа	1856 тыс. м <sup>3</sup>
- сырого газа	3932,2 тыс. м <sup>3</sup>
- кислого газа	4036,25 тыс. м <sup>3</sup>
- пропана	9833,6 тыс. м <sup>3</sup>
- сухого газа	13358,0 тыс. м <sup>3</sup>
- широкой фракции легких углеводородов	43697,8 т
- обессеренного газа	195748,95 тыс. м <sup>3</sup>

Причинами, вызывающими аварийные и залповые выбросы вредных веществ в атмосферу, являются: отказ работы установок, организационно-технические причины, остановка оборудования на плановые работы, пуск после остановки, отсутствие или нехватка транспортных средств для сбыта продукции.

На предприятиях нефтегазового комплекса в целом ежегодно сжигается на факелах более 100 млн. кубометров попутного газа. Лишь одно НГДУ «Прорванефть» за три года десятилетия сожгло на факелах около 6,0 млрд. кубометров газа. Даже в областном центре в течение многих десятилетий горели и горят факелы, сжигающие углеводородные газы. В составе выбрасываемых в атмосферу газов 27% приходится на углеводородные газы, 29% - сернистые и 37% - окись углерода.

Очень загрязняет воздух автотранспорт. Отработанные газы автомобильных двигателей содержат около 200 химических соединений, поступающих в атмосферу в газообразном и аэрозольном виде. Из них токсичны окись углерода, углеводороды, альдегиды, сажа, соединения свинца, окислы азота, серы и др. Некоторые из них обладают канцерогенными свойствами (бенз(а)пирен).

Особая опасность перечисленных выбросов автомобилей объясняется тем, что автомобильный транспорт концентрируется в местах с высокой плотностью людей, автомобили выбрасывают вредные вещества в самые нижние слои атмосферы, где протекает основная жизнедеятельность человека и где условия для их рассеивания наихудшие. Токсичные компоненты отработанных газов под воздействием солнечной радиации вступают в реакции между собой, образуя новые химические соединения-фотооксиданты, превосходящие по токсичности исходный материал.

Немаловажным фактором загрязнения воздушного бассейна области является применение этилированного бензина. Растет количество

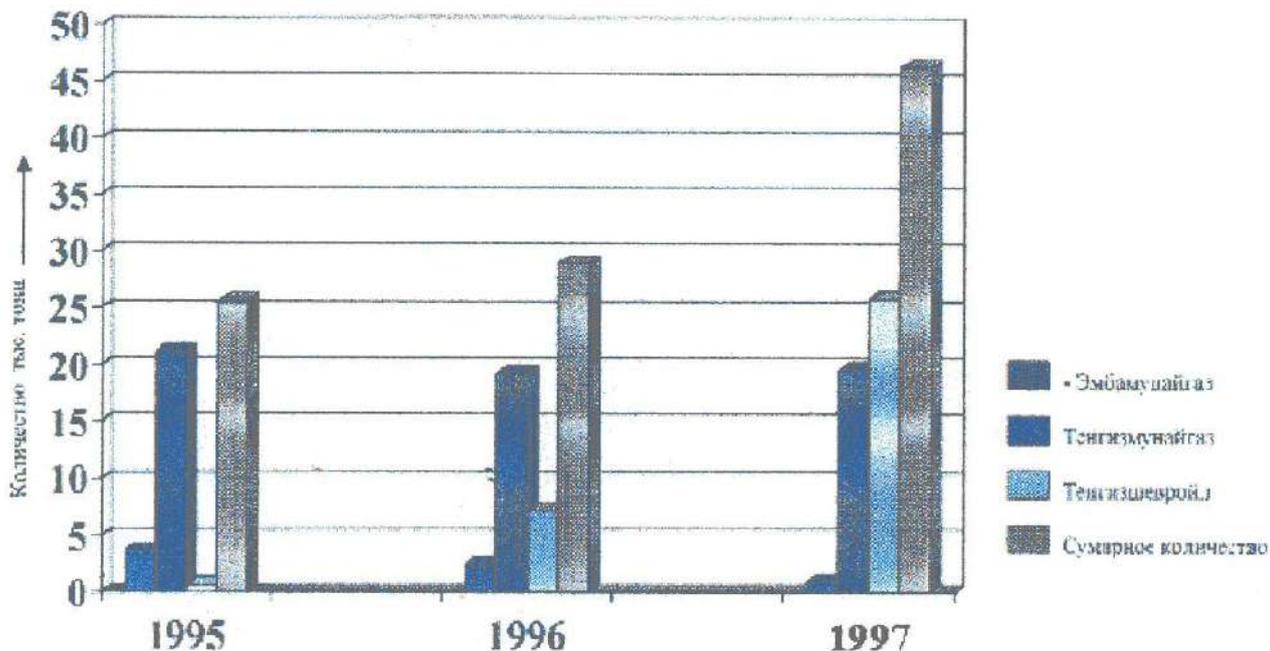
автотранспортных средств в области. На 1.01.1998г. зарегистрированное количество автотранспортных средств составляет 38901 единиц, из них по г. Атырау - 18269 единиц. Общие выбросы в атмосферу транспортных средств по сравнению с 1985 годом в 1997 году выросли в 1,8 раза. К сожалению, большинство автотранспортных средств не проверяются на токсичность выхлопных газов, каждый третий автомобиль из проверенных эксплуатируется с превышением нормативов, а индивидуальный - каждый второй.

Большую роль в загрязнении воздуха играет его запыленность. Среднесуточная концентрация пыли в воздушном бассейне в среднем за год на протяжении многих лет превышает 1,3 ПДК, но в отдельные дни при усилении ветра она достигает 10 ПДК.

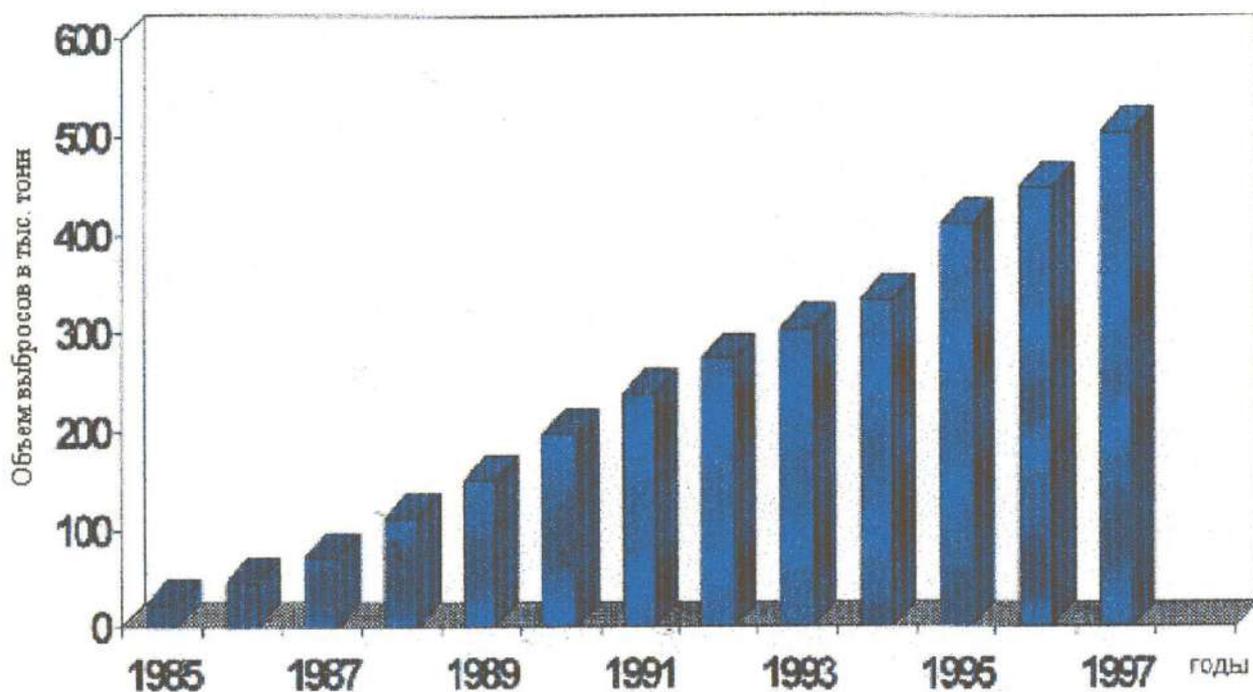
Следует отметить, что из 428 ингредиентов, найденных в атмосферном воздухе, имеющих норму предельно допустимой концентрации, в области насчитывается всего 5-6. В связи с этим не представляется возможным обрисовать реальную картину загрязнения воздушного бассейна отдельными химическими соединениями.

Расчеты рассеивания показали высокую концентрацию в атмосфере таких веществ, как углеводороды, двуокись азота, окись углерода, различные аэрозоли, твердые вещества (пыль, сажа, зола), особенно вблизи крупных источников загрязнений. Содержание в воздушной среде кадмия, никеля, меди, свинца, серы и углерода находилось в пределах допустимых значений. Индекс загрязнения атмосферы в 1996 году составил 2,2-2,5, а в 1997г. - 1,9.

На нефтегазовых промыслах надсолевых месторождений, расположенных в Исатайском, Махамбетском и Жылыойском районах, при добыче, подготовке и транспортировке максимальный уровень загрязнения углеводородами составляет 4-5 ПДК, а окислами серы и азота при суммарном их воздействии - 2 ПДК.



**Рисунок 2.3 - Динамика роста выбросов в атмосферу окиси углерода по АО «Эмбаунайгаз», «Тенгизмунайгаз» и ТОО «Тенгизшевройл»**



**Рисунок 2.4 - Динамика роста (расчетная) выпадающего количества на земную поверхность загрязняющих веществ из атмосферы на территории Атырауской области**

## 2.2 Состояние и динамика заболеваемости населения Атырауской области

Изучение динамики заболеваемости населения за 1990-1999гг. по г. Атырау и по районам показало неравномерный характер их за изучаемый период. Наиболее высокая первичная заболеваемость по г. Атырау наблюдалась в 1994г. и 1997г. Аналогичный показатель по Жылыойскому району в 1992-1994гг., по Исатайскому – в 1993г., 1997-1998гг., по Макатскому – в 1995-1996гг., по Курмангазинскому – в 1996г. и 1999г., по Махамбетскому – в 1994г., по Индерскому – в 1993-1995гг. и в 1998-1999гг., по Кзылкогинскому – в 1995-1997гг.

Неравномерный характер заболеваемости населения по годам наблюдается и по видам болезней[176]. Мы попытались оценить относительную заболеваемость населения области по первичной заболеваемости и по видам болезней за 1999г. (рис. 2.5 -2.15). Для этого наименьшее количество заболевших людей среди города и районов принято за 100%. Например, по первичной заболеваемости наименьшее количество заболевших среди взрослого населения имеет Махамбетский район – 14780 чел, и это число принимали за 100%, тогда имеем такие данные:

• Первичная заболеваемость взрослого населения в относительных процентах по городу и районам:

•• г. Атырау	- 124%
•• Жылыойский	- 217%
•• Исатайский	- 129%
•• Макатский	- 217%
•• Курмангазинский	- 208%
•• Махамбетский	- 100%
•• Индерский	- 173%
•• Кзылкогинский	- 157%

• Первичная заболеваемость подростков в относительных процентах по городу и районам:

•• г. Атырау	- 249%
•• Жылыойский	- 217%
•• Исатайский	- 380%
•• Макатский	- 100%
•• Курмангазинский	- 587%
•• Махамбетский	- 379%

- Индерский - 577%
- Кзылкогинский - 265%

• Первичная заболеваемость детей до 14 лет в относительных процентах по городу и районам:

- г. Атырау - 144%
- Жылыойский - 185%
- Исатайский - 149%
- Макатский - 114%
- Курмангазинский - 103%
- Махамбетский - 100%
- Индерский - 121%
- Кзылкогинский - 116%

• Первичная заболеваемость всего населения в относительных процентах по городу и районам:

- г. Атырау - 143%
- Жылыойский - 186%
- Исатайский - 164%
- Макатский - 133%
- Курмангазинский - 188%
- Махамбетский - 130%
- Индерский - 187%
- Кзылкогинский - 100%

• Болезни органов пищеварения в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 175%
- Жылыойский - 161%
- Исатайский - 224%
- Макатский - 100%
- Курмангазинский - 123%
- Махамбетский - 138%

- Индерский - 103%
- Кзылкогинский - 167%

• Болезни нервной системы и органов чувств в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 100%
- Жылыойский - 161%
- Исатайский - 311%
- Макатский - 111%
- Курмангазинский - 147%
- Махамбетский - 379%
- Индерский - 175%
- Кзылкогинский - 244%

• Болезни органов дыхания в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 100%
- Жылыойский - 102%
- Исатайский - 133%
- Макатский - 133%
- Курмангазинский - 220%
- Махамбетский - 140%
- Индерский - 244%
- Кзылкогинский - 162%

• Психические расстройства в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 100%
- Жылыойский - 292%
- Исатайский - 140%
- Макатский - 106%
- Курмангазинский - 156%

- Махамбетский - 115%
- Индерский - 156%
- Кзылкогинский - 191%

• Онкозаболевания в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 292%
- Жылыойский - 107%
- Исатайский - 150%
- Макатский - 138%
- Курмангазинский - 340%
- Махамбетский - 139%
- Индерский - 235%
- Кзылкогинский - 100%

• Болезни мочеполовой системы в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 114%
- Жылыойский - 197%
- Исатайский - 163%
- Макатский - 166%
- Курмангазинский - 100%
- Махамбетский - 124%
- Индерский - 216%
- Кзылкогинский - 186%

• Болезни крови и кроветворных органов в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 217%
- Жылыойский - 307%
- Исатайский - 298%
- Макатский - 100%

- Курмангазинский - 242%
- Махамбетский - 232%
- Индерский - 386%
- Кзылкогинский - 162%

• Инфекционные и паразитарные болезни в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 388%
- Жылыойский - 365%
- Исатайский - 775%
- Макатский - 464%
- Курмангазинский - 165%
- Махамбетский - 163%
- Индерский - 464%
- Кзылкогинский - 100%

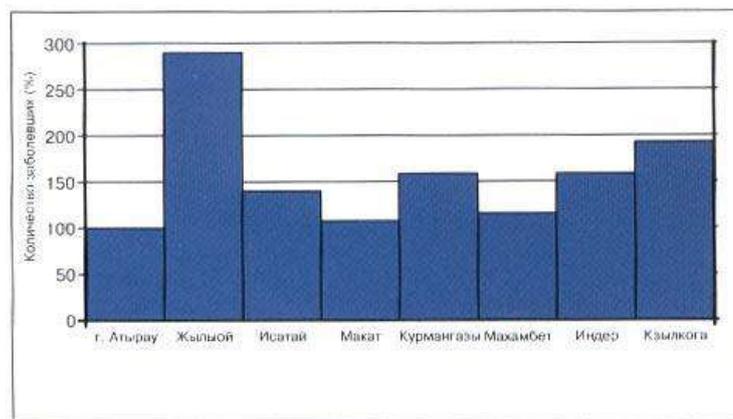
• Болезни системы кровообращения в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 158%
- Жылыойский - 104%
- Исатайский - 169%
- Макатский - 127%
- Курмангазинский - 116%
- Махамбетский - 100%
- Индерский - 102%
- Кзылкогинский - 323%

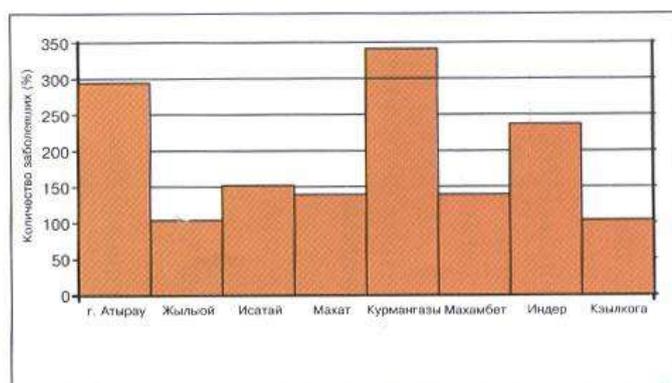
• Заболеваемость туберкулезом в относительных процентах по населению города и районов:

- г. Атырау - 190%
- Жылыойский - 100%
- Исатайский - 125%

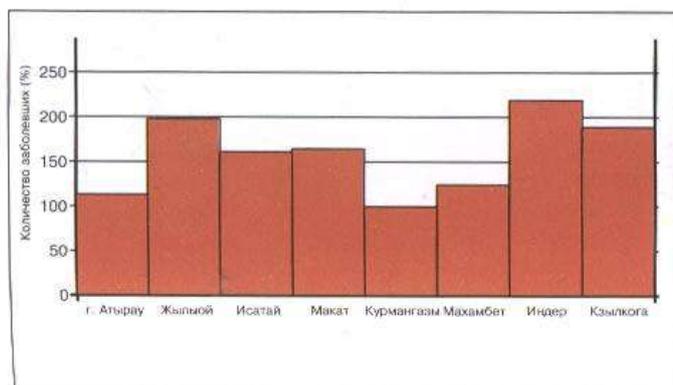
- Макатский - 330%
- Курмангазинский - 132%
- Махамбетский - 110%
- Индерский - 152%
- Кзылкогинский - 107%



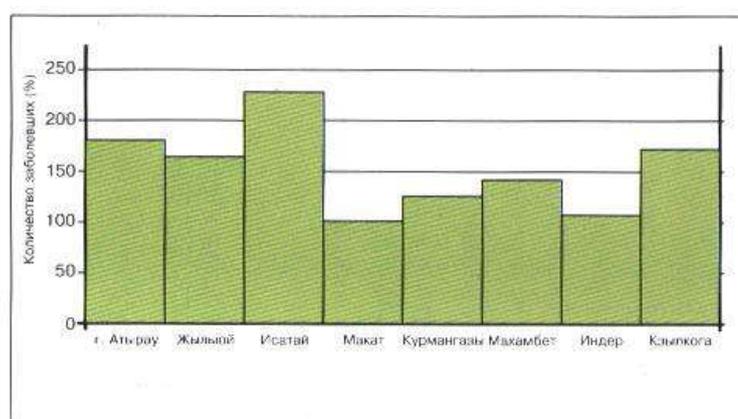
**Рисунок 2.5 - Относительная заболеваемость психическими болезнями населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



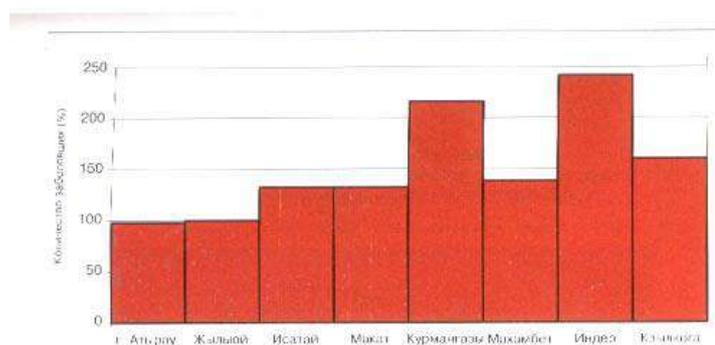
**Рисунок 2.6 - Относительная онкозаболеваемость населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



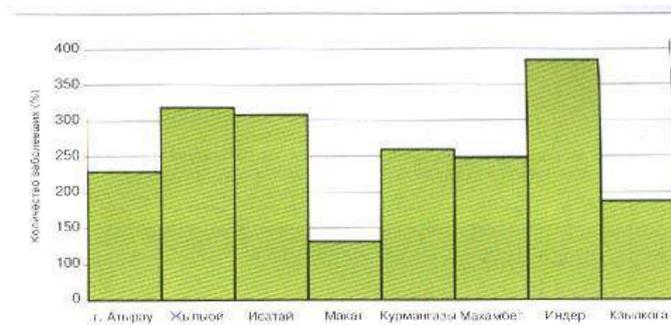
**Рисунок 2.7 - Относительная заболеваемость мочеполовой системы населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



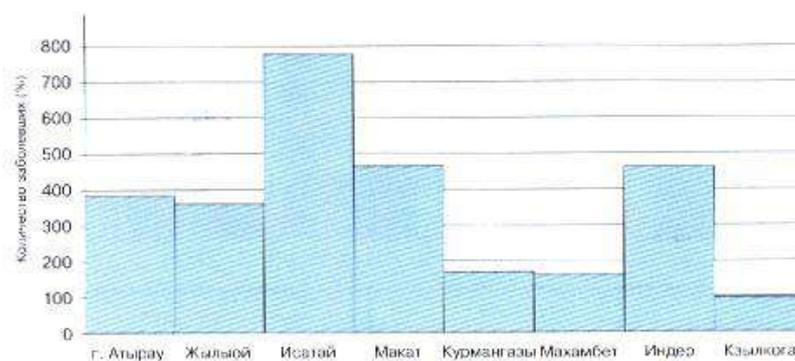
**Рисунок 2.8 - Относительная заболеваемость пищеварительной системы населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



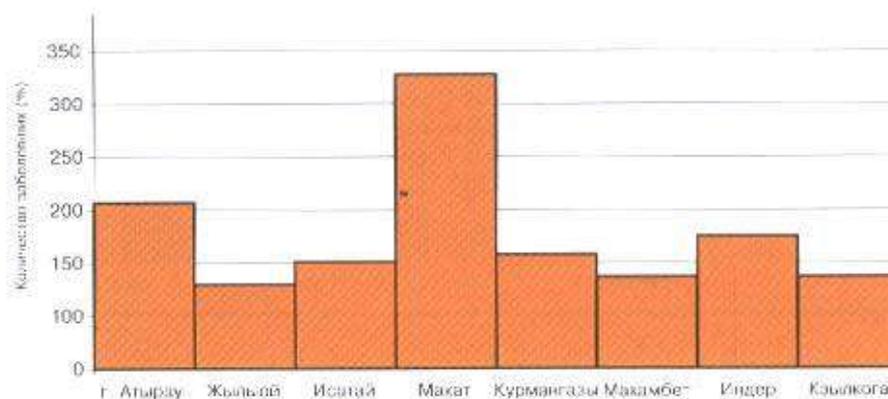
**Рисунок 2.9 - Относительная заболеваемость органов дыхания населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



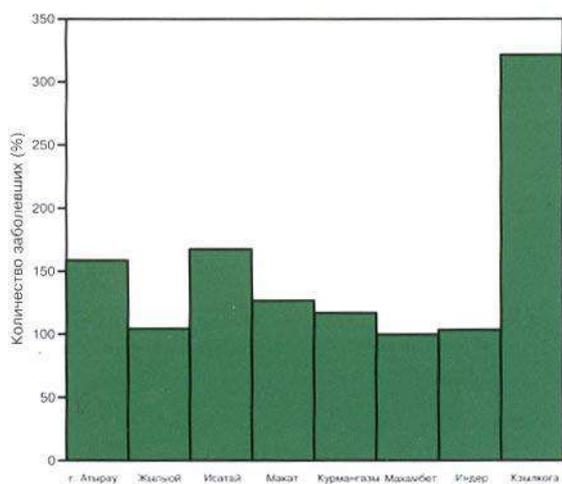
**Рисунок 2.10 - Относительная заболеваемость крови и кроветворных органов населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



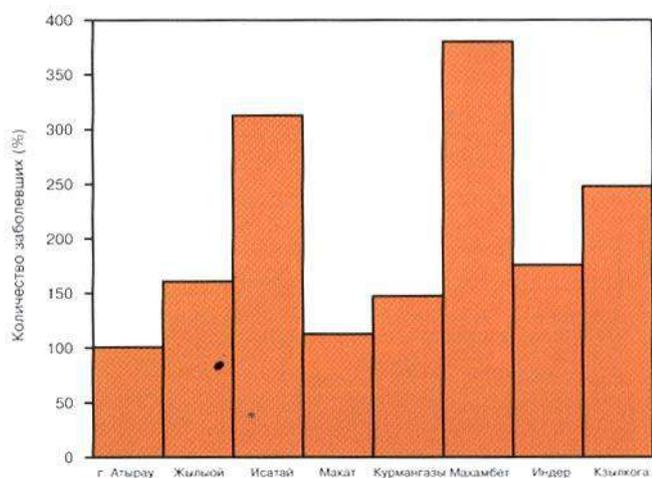
**Рисунок 2.11 - Относительная инфекционная и паразитарная заболеваемость населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



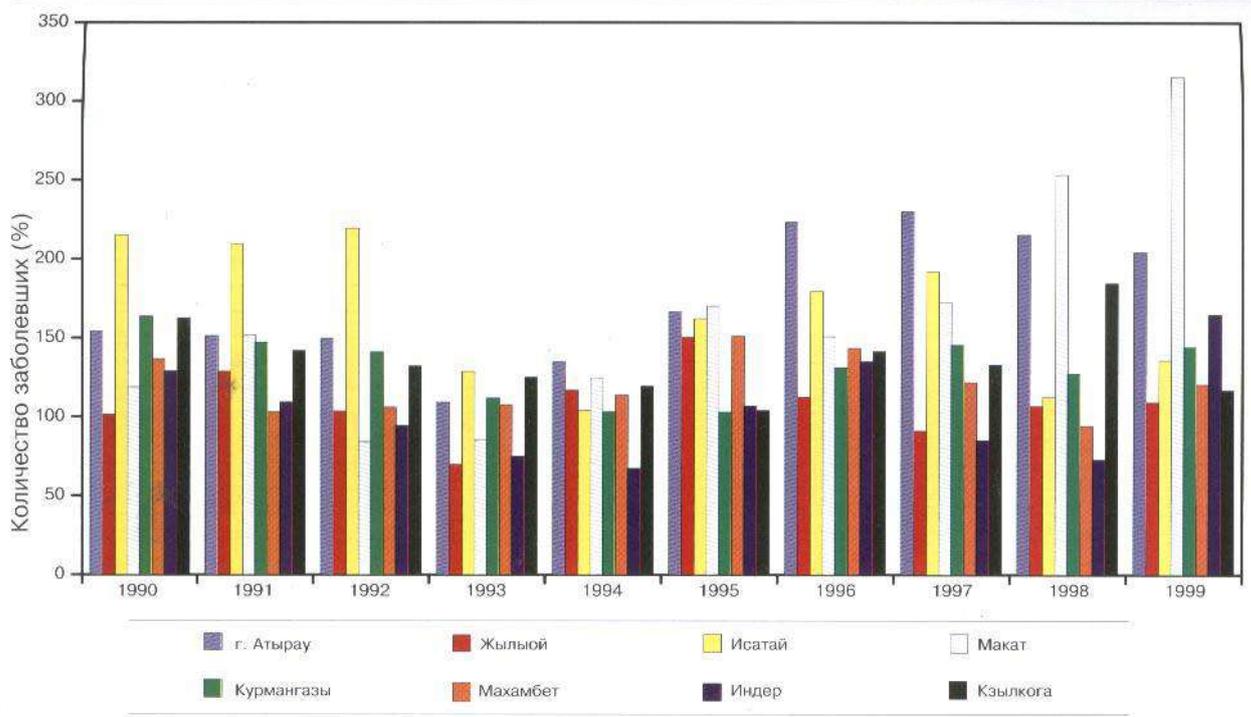
**Рисунок 2.12 - Относительная заболеваемость туберкулезом населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



**Рисунок 2.13 - Относительная заболеваемость системы кровообращения населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



**Рисунок 2.14 - Относительная заболеваемость нервной системы и органов чувств населения Атырауской области за 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения**



**Рисунок 2.15 - Заболеваемость туберкулезом населения Атырауской области за период 1990-1999гг. в показателях на 100,0 тыс. населения**

Мы оценили относительную заболеваемость населения Атырауской области по видам заболеваний в г. Атырау и районах в 1999г. в показателях на 100,0 тыс. населения (табл. 2.5). Среди зарегистрированных заболеваний преобладают болезни органов дыхания. Ими болеют в Исатайском районе – 49,1%, в Жылыойском – 51,1%, в г. Атырау – 54,8%, в Махамбетском районе – 59,0%, в Кзылкогинском – 62,5%, в Макатском – 64,4%, в Индерском – 70,6% и в Курмангазинском районе – 75,6% от общего числа зарегистрированных больных. Заболеваниями крови кроветворных органов болеют от 3,0% (Макатский район) до 9,5% (Жылыойский район); инфекционными и паразитарными – от 1,6% (Кзылкогинский район) до 12,3% (Исатайский район); нервной системы и органов чувств – от 5,6% (Индерский район) до 17,8% (Махамбетский район); органов пищеварения – от 3,3% (Индерский район) до 10,8% (г. Атырау); мочеполовой системы – от 4,6% (Махамбетский район) до 8,7% (Жылыойский район).

Таблица 2.5 - Относительная заболеваемость населения Атырауской области по видам заболеваний в г. Атырау и районах в 1999 г. в показателях на 100,0 тыс. населения

Виды заболеваний	Районы															
	г. Атырау		Жылыойский		Исатайский		Макатский		Курмангаз.		Махамбетск.		Индерский		Кзылкогинс.	
	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%	Чел.	%
Психические расстройства	191	0,45	558	1,2	267	0,4	194	0,4	298	0,4	220	0,4	298	0,4	555	0,9
Онкозаболевания	345	0,8	126	0,3	177	0,3	163	0,3	4001	0,6	164	0,3	277	0,4	118	0,2
Болезни мочеполовой системы	2300	5,45	3977	8,7	3286	5,3	3346	7,0	2017	3,0	2510	4,6	4351	5,4	3749	6,3
Болезни органов пищеварения	4561	10,8	4194	9,2	5815	9,3	2601	5,4	3210	4,8	3591	6,5	2675	3,3	4332	7,2
Болезни нервной системы и органов чувств	2578	6,1	4152	9,1	8029	12,9	2850	6,0	3798	5,7	9779	17,8	4507	5,6	6280	10,5
Болезни органов дыхания	23111	54,8	23459	51,1	30679	49,1	30817	64,4	50878	75,6	32405	59,0	56444	70,6	37528	62,5
Болезни крови и кроветворных органов	3078	7,3	4358	9,5	4227	6,8	1420	3,0	3432	5,1	3301	6,0	5476	6,8	2295	3,8
Инфекционные и паразитарные болезни	3829	9,1	3602	7,9	7654	12,3	4575	9,6	1627	2,4	1606	2,9	4575	5,7	987	1,6
Болезни системы кровообращения	1983	4,7	1306	2,8	2115	3,4	1587	3,3	1456	2,2	1253	2,3	1282	1,6	4051	6,8
Заболеваемость туберкулезом	201	0,5	106	0,2	132	0,2	311	0,6	140	0,2	117	0,2	161	0,2	113	0,2
Всего	42177	100	45838	100	62381	100	47864	100	67257	100	54946	100	80046	100	60008	100

## 2.4 Последствия загрязнения атмосферного бассейна на здоровье населения Атырауской области

Установлено, что предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных и потенциально токсичных химических элементов, их соединений и веществ, и последствия для человека при их избытке или недостатке в окружающей среде вызывают определенные виды заболеваний. Например, избыток бора в организме человека вызывает поражение почек и желудочно-кишечного тракта, эндемические энтериты [219].

Химические элементы и их соединения содержатся в воздухе, воде и в продуктах питания. По утверждению медиков, человек больше всего употребляет воздух. Для нормального функционирования человеческого организма за сутки необходимо 12 кг. воздуха, 2 литра воды и 1 кг. пищи. Только за один год человек употребляет 4380 кг. воздуха, 730 л. воды и 365 кг. пищи. В человеческий организм содержащиеся в воздухе вредные вещества попадают несколькими путями:

- Загрязненный воздух и содержащиеся в нем вредные вещества попадают непосредственно в организм человека, поскольку человек употребляет воздух в большом количестве, и легкие его процеживают воздух.

- Загрязненный воздух попадает в почву. На почве растут растения, их съедают животные. Мясо, молоко животных употребляют в пищу люди.

- Загрязненный воздух попадает на поверхность воды. В воде обитают рыбы. Их также употребляют в пищу люди.

Существует много других вариантов попадания вредных веществ, содержащихся в воздухе, в человеческий организм. Безусловно, на здоровье человека влияют многие факторы: климатические и социально-бытовые условия, качество воды, пищи и др. Но главным фактором, влияющим на здоровье человека является качество воздуха.

Для того, чтобы доказать это обстоятельство, мы установили (рис. 2.1, 2.2, табл.2.6):

1. Динамику увеличения добычи нефти.
2. Рост объема выбросов ядовитых веществ в атмосферный бассейн региона.
3. Увеличение первичной заболеваемости населения (отдельно взрослых, подростков, детей до 14 лет и всего).
4. Динамику роста количеств ядовитых веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух и приходящихся на одного человека.

Движение объемов добычи нефти установлено исходя из статистической отчетности.

Суммарный объем (как от стационарных, так и от автотранспортных средств) выбросов ядовитых веществ в атмосферу также был взят из статотчетности.

В государственных отчетах количество заболевших людей указывается на 100 тыс. населения. Для объективности эти данные мы пересчитали на общее количество населения области.

Количество загрязняющих веществ, приходящееся на душу населения, было найдено путем деления общего количества вредных веществ, выброшенных в атмосферу, на общее количество жителей региона (460 тыс. человек).

При этом надо отметить, что во первых трансграничный перенос загрязняющих веществ по атмосферному бассейну нами не учтен, поскольку часть выбросов территории Атырауской области переносится в другие края, а оттуда (Аксарайск, Жанажол, Карачаганак, Азербайджан) на территорию Атырауской области тоже поступают загрязняющие вещества по воздуху. Установить баланс не представляется возможным.

Во вторых, для установления закономерностей и исключения случайных данных основные показатели (добыча, выбросы, заболевания) оценки влияния объемов выбросов в атмосферу на здоровье населения приняты за последние 12 лет с 1985 по 1997гг. включительно.

Анализ и обработка материалов по установлению взаимосвязи между количеством вредных веществ в воздушный бассейн региона с общим количеством заболеваний показал следующее результаты:

1. Объем добычи нефти с 2793,3 тыс. т в 1985г. возрос до 9732,8 тыс. т в 1997г.
2. Общее количество выбросов вредных веществ увеличилось с 94,96 тыс. т в 1985г. до 203,99 тыс. т в 1997г.
3. Общая первичная заболеваемость населения в 1987г. составила 84794 человек, а в 1997г. – 271462 человек, т.е. число первично заболевших людей выросло от 18,43% от общего количества жителей до 59,01% (рис. 2.16).
4. Количество ядовитых веществ, выбрасываемых в атмосферу на душу населения, увеличилось от 206,4 кг в 1985г. до 443,46 кг в 1997г.
5. Если принять первоначальные данные (1985г. и 1987г.) за 100%, то объем добычи нефти к настоящему времени увеличился на 348,4%, количество выбросов вредных веществ в атмосферу – на 214,8% и количество первично заболевших людей увеличилось на 320%.

Таким образом, подтверждается прямая зависимость между этими тремя показателями.

В связи с загрязнением атмосферного воздуха и в результате воздействия других факторов увеличилось количество заболевших по отдельным видам заболеваний. Если показатели 1987г. принять за 100%, то к 1997г. болезни органов дыхания увеличились на 164,5%, инфекционные и паразитарные заболевания – на 198,7%, болезни системы кровообращения – на 242%, психические расстройства – на 285,5%, болезни мочеполовой системы – на 242,94%, болезни крови и кровеносных сосудов – на 232,3%, болезни органов пищеварения – на 231,3%, болезненность туберкулезом – на 109%.

Таблица 2.6 - Основные данные по объему добычи, выбросам ядовитых веществ в атмосферу и заболеваний населения Атырауской области за период 1985-1997гг.

Наименование	Ед. изм.	Г о д ы												
		1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Добыча нефти по области	тыс.тонн	2793,3	2675,4	2587,4	2559,2	2551,9	2507,2	3892,1	5191,1	4147,7	4620,7	5204,5	7742,9	9732,8
Выбросы ядовитых веществ в атмосферу	-«-	94,96	89,85	101,41	160,16	155,82	184,15	163,22	145,3	122,21	117,13	142,78	145,7	203,99
Расчетное накопление на территории области ядовитых веществ	-«-	23,74	45,7	71,05	111,09	150,05	196,09	236,9	273,23	303,78	333,06	410,79	447,23	498,2
Первичная заболеваемость населения:	Чел.													
Взрослые		-	-	49531	43799	57783	56995	74456	89267	106822	98553	100188	83567	182593
Дети до 14 лет		-	-	35263	35477	40996	106808	101492	99054	93983	76581	81570	96514	72529
Подростки		-	-	-	-	-	-	-	17922	17578	18337	18086	18119	16340
Всего				84794	79276	98779	163803	175948	206243	218383	193471	199844	198200	271462
Процент заболеваемости населения	%	-	-	18,43	17,23	21,47	35,61	38,25	44,84	47,47	42,06	43,44	43,09	59,01
Количество ядовитых веществ на душу населения	кг	206,4	195,33	220,46	348,17	338,74	400,33	354,83	315,93	265,66	254,63	310,39	316,7	443,46

Установлено, что определенному уровню количеств вредных веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух, соответствует определенный уровень общего заболевания населения. Например, количеству вредных веществ, выбрасываемых в воздух 94,96-101,41 тыс. т., соответствует количество заболевших людей – 84794-98779; 155,82-160,16 тыс. т. соответствует 163803-175948 человек; 163,22-184,15 тыс. т. соответствует 206243-218383 заболевших людей; 117,13-145,3 тыс. т. – 193471-199844 человек и 310,39-316,71 тыс. т. соответствует 271462 человек, первично заболевших в Атырауской области (рис. 2.17).

Был установлен еще один новый факт. Для взрослого населения последствия заражения ядовитыми веществами, содержащимися в атмосферном воздухе, сказываются, в основной массе, через год. Например, последствия заражения ядовитыми веществами атмосферного воздуха 1985 года отражаются на здоровье взрослого населения в 1987г., заражение 1990 года – в 1992 году, заражение 1997 года будет сказываться на здоровье населения в 1999 году. Видимо, химические элементы, поступающие в человеческий организм через атмосферный воздух, год-два задерживаются в организме взрослого человека. Последствия заражения сказываются не сразу, а позднее.

Для детей до 14 лет последствия заражения загрязненным воздухом отражаются в тот же год.

Для дальнейшего анализа материалов, исходя из уровней заболеваний и выбросов вредных веществ в атмосферу, период с 1985 по 1997гг. подразделяли на 5 групп: 1985-1989, 1990-1991, 1992-1993, 1994-1996 и 1997гг. При таком подходе исключаются отдельные случайные данные, присущие единичному году.

По каждой группе находили:

1. Объемы добычи нефти и количества выбрасываемых в атмосферу вредных веществ.
2. Количество загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящееся на душу населения.
3. Первичная заболеваемость населения (взрослые, дети до 14 лет, подростки).
4. Процент заболеваемости населения.
5. Количество первично заболевших людей, приходящееся на один килограмм ядовитых веществ, выбрасываемых в атмосферу.

При этом получили следующие результаты (табл. 2.17,2.18):

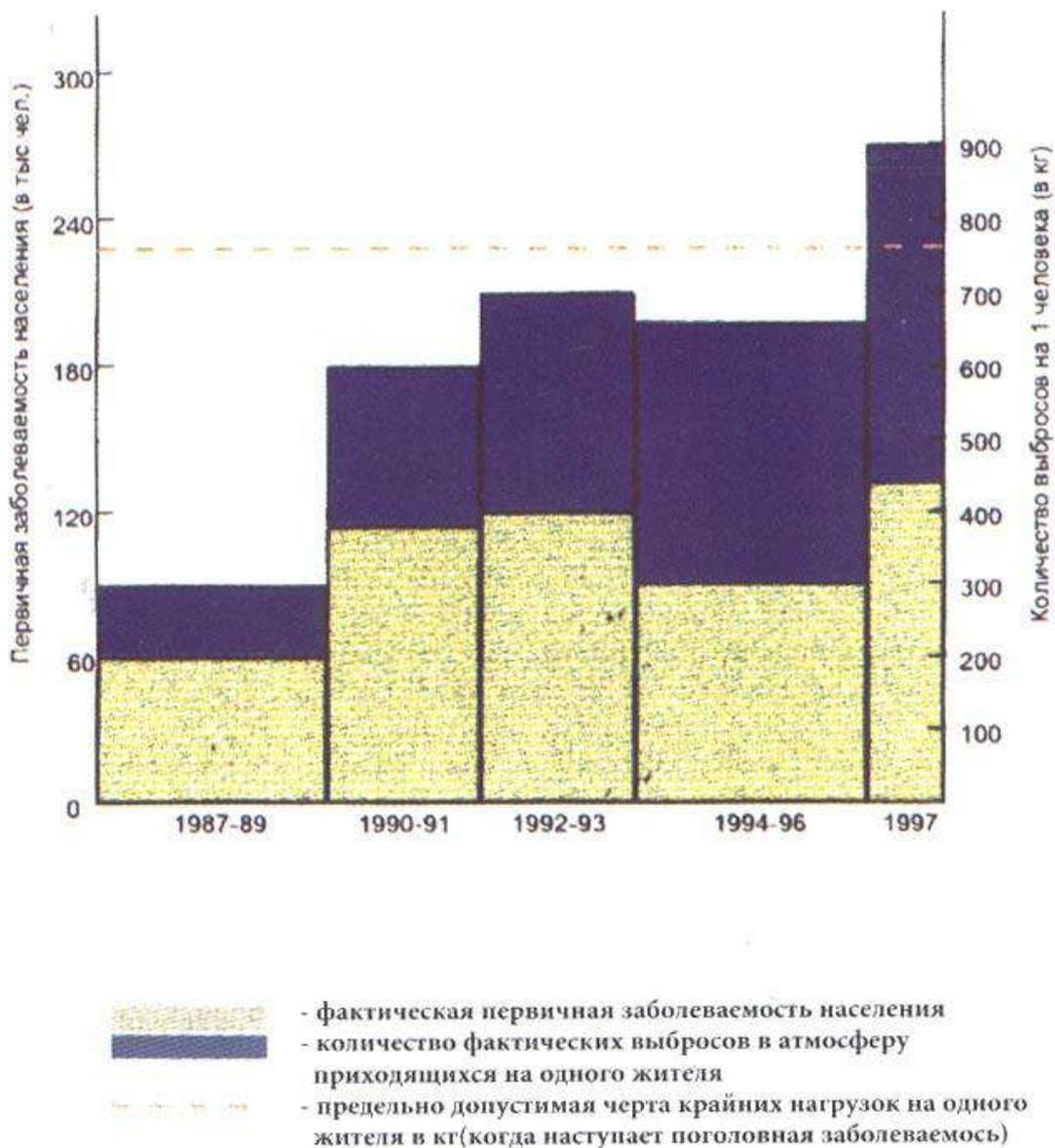
1. Количество ядовитых веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящееся на душу населения, выросло от 207,4 кг. до 310,34-443,46 кг.
2. Первичная заболеваемость населения увеличилась с 87617 чел. до 271463 чел.
3. Процент заболеваемости населения вырос с 19,04 до 59,01%.

Полученные данные показывают, что с ростом объема добычи нефти увеличиваются выбросы вредных веществ в атмосферу, растет количество первично заболевших людей.

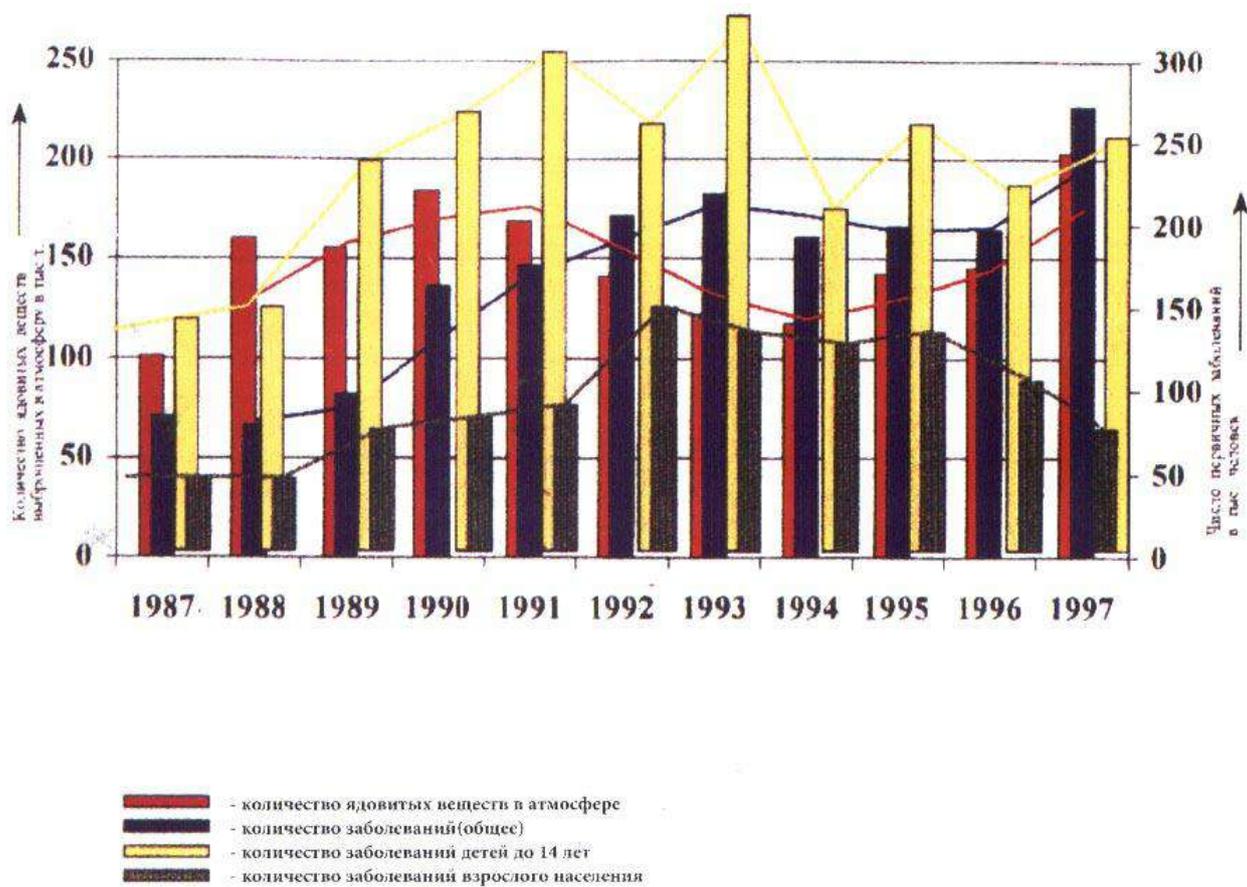
Далее, приняв за базовое количество выбрасываемых в атмосферу вредных веществ, приходящееся на одного человека, мы попытались оценить влияние загрязненности атмосферного воздуха на отдельные виды заболеваний людей за последние 10 лет.

Виды заболеваний, учтенные при изучении влияния загрязнения атмосферного воздуха:

- Болезни органов дыхания;



**Рисунок 2.16 - Зависимость первичных заболеваний населения и количество выбросов в атмосферу, приходящегося на одного жителя Атырауской области**



**Рисунок 2.17 - Динамика роста в 1987-1997 гг. количеств ядовитых веществ, выброшенных в атмосферу и количество первичных заболеваний населения**

Таблица 2.7 - Усредненные данные по выбросам загрязняющих веществ в атмосферу и по видам заболеваний населения Атырауской области

Наименование	Ед. изм.	Г о д ы				
		1985-1989	1990-1991	1992-1993	1994-1996	1997
1	2	3	4	5	6	7
Количество ядовитых веществ на душу населения	кг	207,4	343,46	377,58	278,74	310,34
Первичная заболеваемость населения:	Чел.					
Взрослые		50374	65725	98044	94103	182593
Дети до 14 лет		37245	104150	96519	84888	72529
Подростки		-	-	17750	18180	16340
Всего		87617	16876	212314	197172	271463
Процент заболеваемости населения	%	19,04	36,93	46,16	42,86	59,01
Количество первично заболевших людей, приходящееся на 1 кг ядовитых веществ, выбрасываемых в атмосферу	Чел.	422	494	562	707	874

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7	
			<b>Виды заболеваний</b>				
			<b>Болезни органов дыхания</b>				
Дети до 14 лет		16164	18451	25386	23208	14986	
Подростки		16070	49752	49935	45365	33498	
Всего		-	-	8156	6189	7855	
		32234	68203	83476	74762	56339	
			<b>Инфекционные и паразитарные заболевания</b>				
Взрослые		3403	7545	11057	12946	13902	
Дети до 14 лет		9806	16620	14752	12528	9235	
Подростки		-	-	1162	1152	1634	
Всего		13208	24165	26971	27025	24771	
			<b>Болезни системы кровообращения</b>				
Взрослые		1968	2578	3987	2957	3961	
Дети до 14 лет		187	544	301	117	150	
Подростки		-	-	294	1021	1040	
Всего		2155	3122	4082	4095	5151	

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7
	<b>Болезни органов пищеварения</b>					
Взрослые		2351	2073	4235	3978	4156
Дети до 14 лет		1304	3888	6495	3452	4198
Подростки		-	-	1049	1369	1017
Всего		3655	5961	11779	8799	9371
	<b>Психические расстройства</b>					
Взрослые		1478	1810	1205	1039	2497
Дети до 14 лет		78	400	136	185	153
Подростки		-	-	206	141	782
Всего		1556	2210	1547	1365	3432
	<b>Болезни мочеполовой системы</b>					
Взрослые		2849	3195	4230	4267	5644
Дети до 14 лет		235	671	686	614	1064
Подростки		-	-	512	537	489
Всего		3084	3866	5428	5418	7197

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7
	<b>Болезни крови и кровеносных органов</b>					
Взрослые		825	2922	1288	1715	1939
Дети до 14 лет		1514	2817	1893	2004	2088
Подростки		-	-	551	671	1021
Всего		2339	5739	3732	4390	5048
	<b>Болезни нервной системы и органов чувств</b>					
Взрослые		6513	5225	7802	7277	3539
Дети до 14 лет		3566	12812	6588	4974	751
Подростки		-	-	1888	2544	404
Всего		10079	18037	16278	14795	4694
	<b>Онкозаболевания</b>					
Взрослые		1096	1277	1540	615	618
Дети до 14 лет		25	170	88	53	183
Подростки		-	-	1	26	8
Всего		1121	1447	1629	694	809
	<b>Болезненность туберкулезом</b>					
Всего		2887	3894	2955	2794	3158

**Таблица 2.8 -Заболеваемость населения Атырауской области по видам заболеваний за последние 12 лет (1987-1999гг.) в показателях на 100,0 тыс. населения**

Районы	Г о д ы												
	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Первичная заболеваемость</b>													
<b>Взрослые</b>													
г. Атырау				12597	18704	24868	20438	32640	34684	17587	38890	293977	18344
Жылыойский	14500	14628	32878	34502	37882	48843	47518	46374	46377	40839	25635	15619	32134
Исатайский			16118	16502	16918	16714	24847	22710	27981	24947	23676	24941	19074
Макальский	12950	13492	12283	15583	14741	14940	23266	24771	22411	34534	25083	15619	32134
Курмангазинск.			67328	8927	12256	12515	10811	3596	6737	16016	14708	10241	30667
Махамбетский				13468	22352	23018	17381	20007	20102	18417	16066	15462	14780
Индерский				12178,2	16178	36470	40715	31239	30750	27415	26857	27587	25520
Кзылкогинский				23400	20732	21446	22205	23337	26831	26665	26735	20176	23201
<b>Подростки</b>													
г. Атырау						10830	5867	14835	15944	11530	12576	1790	17287
Жылыойский						21967	9945	8743	7819	7511	9840	18571	15074
Исатайский						12227	48172	42983	19744	23264	39119	39417	26400
Макальский						21318	26923	30996	34545	26248	14198	8846	6950
Курмангазинск.						33216	27433	36567	33205	57159	32482	46344	40824
Махамбетский						33713	31727	49443	41972	37260	27654	37929	26353
Индерский						33231	39605	29408	30271	26847	31743	29526	40100
Кзылкогинский						34377	18728	22870	31250	28427	31915	22790	18455



Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Психические расстройства</b>													
<b>Взрослые</b>													
г. Атырау				10	16	325	425	385	320	759	387	189	163
Жылыойский	104	193	68	139	411	218	99	100	131	125	1232	119	411
Исатайский			39	30	70	191	296	331	432	218	224	119	74
Макатский	303	512	616	411	446	344	68	202	230	185	142	51	123
Курмангазинск.			93	58	337	597	136	95	184	300	206	132	114
Махамбетский				215	56	104	124	128	93	52	52	45	126
Индерский				86	855	778	112	72	55	124	168	85	127
Кзылкогинский				5		757	103	45	492	57	983	60	264
<b>Подростки</b>													
г. Атырау						317	445	693	211	503	203	135	-
Жылыойский						459	222	113	126	104	200	333	111
Исатайский						298	-	491	427	167	593	-	67
Макатский						646	-	281	303	256	-	154	50
Курмангазинск.						106	72	815	193	148	242	94	147
Махамбетский						420	63	218	-	2910	279	357	59
Индерский						307	555	244	185	185	59	118	100
Кзылкогинский						683	177	112	172	787	764	211	273

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Дети до 14 лет</b>													
г. Атырау				9	126	187	117	140	114	199	103	52	28
Жылыойский	21	4	72	26	25	5	60	15	141	67	36	58	36
Исатайский			51	45	17	69	28	41	40	135	118	103	127
Макальский	5	15	15	16	47	46	30	-	15	44	56	21	21
Курмангазинск.			6	28	68	49	35	27	44	60	41	64	37
Махамбетский				91	34	22	22	45	11			395	36
Индерский				19	9	37	64	27	55	55	38	29	71
Кзылкогинский				61	87	77	43	26	79	35	51	35	18
<b>Всего</b>													
г. Атырау				18	141	829	988	1218	645	1461	694	376	191
Жылыойский	125	197	140	230	437	682	381	227	398	296	1468	511	558
Исатайский			90	75	87	558	324	863	899	521	935	222	267
Макальский	308	527	631	427	493	1035	706	483	548	485	198	226	194
Курмангазинск.			99	86	405	752	240	938	420	508	489	290	298
Махамбетский				306	90	546	209	391	104	2962	331	797	220
Индерский				105	864	1121	731	344	295	364	264	232	298
Кзылкогинский				65	87	1517	322	183	744	878	1797	245	555

- Инфекционные и паразитарные заболевания.
- Болезни системы кровообращения.
- Психические расстройства.
- Болезни органов пищеварения.
- Болезни мочеполовой системы.
- Болезни крови и кровеносных сосудов.
- Болезни нервной системы и органов чувств.
- Онкозаболевания.
- Болезненность туберкулезом.

Для оценки и наглядности взаимосвязи между заболеваниями и качеством воздуха по группам (годам), по видам заболеваний нами были построены диаграммы [176]. По горизонтали были отложены группы (отдельные периоды – годы), а по вертикали – в совмещенном виде количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящееся на душу населения, и количество заболевших людей.

Сделанный анализ показал, что между искомыми величинами существует прямая и тесная связь. С увеличением количества вредных веществ, приходящегося на душу населения, растет общее число заболевших людей теми или иными видами заболеваний.

По характеру диаграмм полученные результаты подразделены на три группы:

1. Зависимость между количеством выбросов в атмосферу, приходящимся на одного жителя области и болезнями:
  - органов дыхания,
  - системы кровообращения,
  - инфекционными и паразитарными заболеваниями.

В этой группе почти во всех случаях количество заболевших людей пропорционально количеству веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящемуся на одного жителя. Только в 1994-1996гг. количество заболевших людей несколько выше, чем ожидалось.

2. Зависимость между количеством выбросов в атмосферу, приходящимся на одного жителя области и болезнями:
  - нервной системы и органов чувств,
  - психическими расстройствами,
  - болезнями крови и кроветворных органов,
  - заболеваемостью туберкулезом.

По этой группе почти во всех случаях количество заболевших людей пропорционально количеству веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящемуся на одного жителя области. Только в 1992-1993гг. количество заболевших несколько меньше, чем ожидалось.

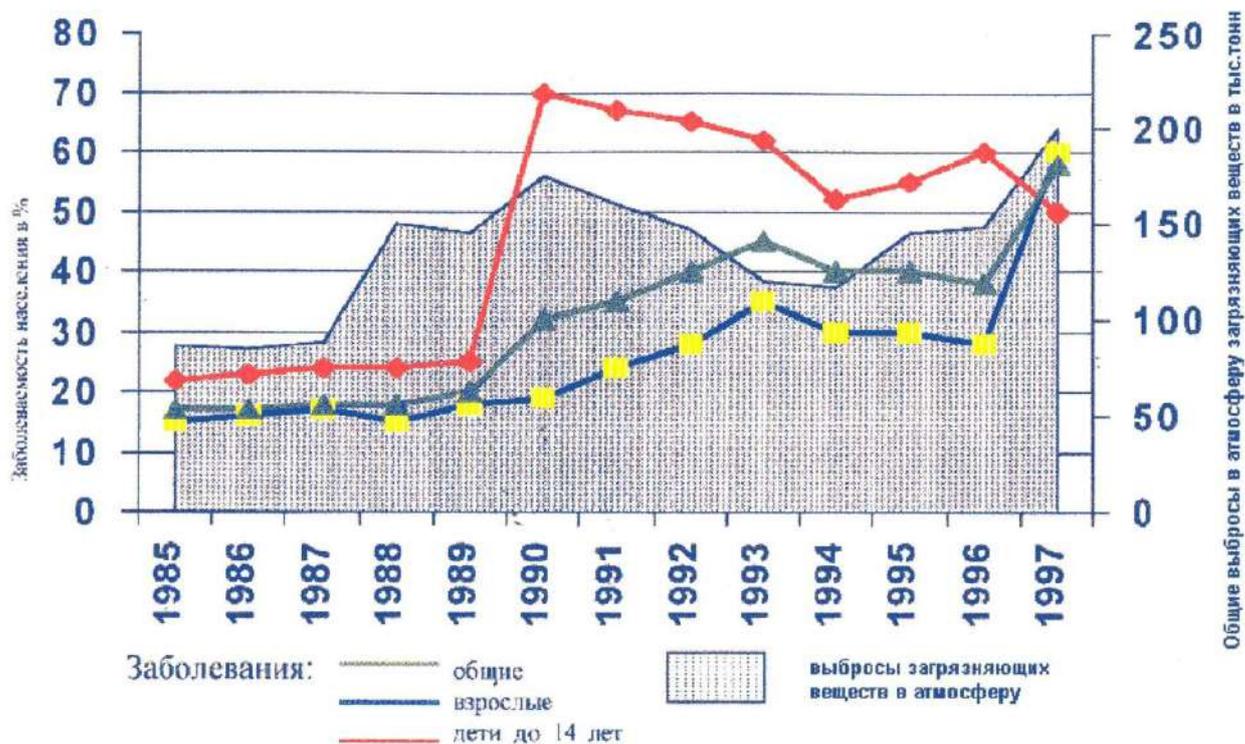
3. Зависимость между количеством выбросов в атмосферу, приходящимся на одного жителя области и болезнями:
  - мочеполовой системы,
  - онкозаболеваниями,

- органов пищеварения.

Этой группе также, во всех случаях количество заболевших людей пропорционально количеству веществ, выбрасываемых в атмосферу, приходящемуся на одного жителя области. Динамика заболеваемости по возрастным показателям и выбросам загрязняющих веществ показана на рис. 2.18.

Таким образом, приведенные подробные фактические материалы за 1987-1997гг. показывают, что степень загрязненности атмосферного воздуха сильно влияет на здоровье населения. Состояние здоровья населения служит как бы индикатором загрязненности природной среды. Следует отметить, что:

- Фактические материалы показали, что с ростом объема добычи нефти в Атырауской области увеличиваются выбросы вредных веществ в атмосферный бассейн и растет количество заболевших людей.
- Заболеваемость населения области, города, районов имеет неравномерный характер.
- Среди зарегистрированных болезней преобладают болезни органов дыхания (в Исатайском районе – 49,1%, в Жылыойском – 51,1%, в г. Атырау – 54,8%, в Махамбетском районе – 59,0%, в Кзылкогинском – 62,5%, в Макатском – 64,4%, в Индерском – 70,6% и в Курмангазинском районе – 75,6%). Болезнями крови кроветворных органов болеют от 3,0% (Макатский район) до 9,5% (Жылыойский район); инфекционными и паразитарными болезнями – от 1,6% (Кзылкогинский район) до 12,3% (Исатайский район); болезнями нервной системы и органов чувств – от 5,6% (Индерский район) до 17,8% (Махамбетский район); болезнями органов пищеварения – от 3,3% (Индерский район) до 10,8% (г. Атырау); болезнями мочеполовой системы – от 4,6% (Махамбетский район) до 8,7% (Жылыойский район).
- Динамика изменений демографических показателей населения Атырауской области за 1990-1999г.г.:
  - естественный прирост населения на 1000 человек уменьшилось с 20 чел. (1990г.) до 9-10 чел. (1998-1999г.г.);
  - число родившихся на 1000 чел. уменьшилось с 26 чел. (1990г.) до 18-19 чел. (1998-1999г.);
  - число умерших на 1000 чел. увеличилось с 7-8 чел. (1990-1991гг.) до 9 чел. (1998-1999гг.);
- число умерших детей до 1 года на 1000 родившихся уменьшилось с 32-36 чел. (1990-1994гг.) до 27 чел. (1997г.).



**Рисунок 2.18 – Динамика заболеваемости по возрастным показателям и выбросам загрязняющих веществ**

На основании полученных нами результатов исследования рекомендуется следующее: для ведения работ по развитию и размещению новых производств по Атырауской области на плановой и научной основе должны быть составлены отраслевые научно-технические программы:

1. Единая комплексная программа развития индустрии строительных материалов для исключения выборочной бессистемной отработки их и повышения рентабельности предприятий.
2. Комплексная программа использования и освоения углеводородных ресурсов на основе достижений новой техники и технологии.
3. Комплексная программа первоочередных природоохранных мероприятий по обеспечению экологической безопасности окружающей среды населения на перспективу на базе существующих и планируемых производств.

Для принятия окончательного решения по размещению новых промышленных объектов, прежде всего, должно быть детально изучено экологическое состояние территории будущих производств.

До размещения на научной основе необходимо оценить взаимовлияние существующих и планируемых производств на окружающую среду с учетом экологической емкости отдельных территорий и региона в целом.

## Литература

1. Коваль П.В, Руш Е.А. Геоэкология: анализ методов геоэкологической оценки природно техногенных систем // Инженерная экология. -2006, №1. -с.3-32.
2. Айтекенов К.М. Устойчивое развитие - это сбалансированное экономическое, социальное и экологическое развитие// Экология и устойчивое развитие.- 2002,№5. - с. 4-5.
3. Уразова Клара Государственное управление в области природопользования//Экология и устойчивое развитие.-2002,№1.- с.49- 60.
4. Экология и нефтегазовый комплекс.Том 7. Экологическое состояние Каспийского региона Республики Казахстан и общегосударственные программы по его оздоровлению// Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г. , Сериков Т.П., Диарова М.Д., Тимирханов С.Р., Ергалиев Т.Ж. - Алматы: Галым, 2005, с.545-553.
5. Викулов Ю.Г. Экологическое проблемы Атырауской области, требующие первоочередного решения// Справочные материалы по Атырауской области в рамках, национального плана действий по охране окружающей среды для устойчивого развития РК. - Атырау, 1996, с.13.
6. Геоэкологическое районирование и мониторинг геозкосферы Юга Прикаспийской впадины //Грищенко Ю.М., Диаров М.Д., ХайровГ.Б., Чердабаев Р.Т. – Атырау: ИНГИ, 1993.- с.28.
7. Байтулин И.О. Экологическое проблемы Казахстана// Вестн. МОН РК, НАН РК.- 2002,№2.-с.12-17.
8. Рахимова А.С. Особенности экологического развития Казахстана// Вестн. МОН РК, НАН РК. – 2003, №2.- с.79-85.
9. Жумагулов Б.Т. Экологические проблемы нефтегазовой отрасли// Нефть и газ.-2005, №6.-с.40-45.
10. Айтекенов К.М. Экологические проблемы Атырауской области. Пути решения// Экология & устойчивое развитие.-2001, №6.-с.5-24.
11. Давидович Г.Т. Характеристика загрязнения Юго-Восточной части Атырауской области по данным региональных геолого-экологических исследований// Эколого-гигиенические аспекты охраны окружающей среды и здоровья человека: Матер, науч.-практ. конф., Алматы, окт. 1994. - Алматы, 1994. - с. 163-165.
12. МуссагалиеваН.М.Современные экологические проблемы Прикаспийского региона//Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: Матер.Междунар. науч -техн. конф., посвящ. 70-летнему юбилею акад. Н. К.Надилова, г. Атырау, 5-6 дек. 2001 г - Атырау: АИНиГ,2001, Т 1.-с. 314-315.
13. Диаров М.Д. Состояние и прогноз изменений природной среды в связи с развитием нефтегазового комплекса// Экология & устойчивое развитие. – 2001, № 6.- с. 51-56.
14. Надилов Н.К. Нефтегазовый комплекс Казахстана (экологические проблемы)// Нефть и газ. -2000,№3.- с. 26-27.
15. Сериков Ф. Т., Оразбаев Б. Б. Экологическое состояние Северного Каспия и его побережья в связи с освоением нефтегазовых месторождений// Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: Матер. Междунар. науч.-

техн. конф., посвящ. 70-летию юбилею акад. Н. К. Надирова. - Атырау: АИНИГ, 2001, Т. 2.-с.392-396.

16. Муликов Р.Р., Аукешева Б.К. Проблемы охраны окружающей среды при освоении нефтегазовых месторождений Прикаспия// Нефть и газ-2000,№2.-с.87-90.

17. Хайров Г.Б. Современные экологические проблемы в нефтяной отрасли Республики Казахстан// Нефть и газ.-2001,№3.-с.93-99.

18. Жанбуршин Е.Т. Проблемы загрязнения окружающей среды нефтегазовой отрасли Казахстана// Нефть и газ.-2005,№2.-с.84-92.

19. Бактыгулов А. Б., Бакесова Ш. А. Проблемы экологии при освоении нефтегазовых ресурсов Северного Прикаспия// Матер, науч.-теорет. конф. Секция землеустройства. - Уральск: Зап.-Каз. гос. ун-т.- 2001. -с. 81-83.

20. Чердабаев Б. Деятельность компании «Тенгизшевройл» и ее влияние на окружающую среду// Экология & устойчивое развитие. - 2001 № 6. - с. 38-40.

21. Кенжегалиев А.К., Куанов М.С., Базарбаев Е.Б. и др. Экологическое состояние Тенгизского нефтегазового региона// Зап.-Каз. тер. центр по наблюд. за загряз. природ. среды Казгидромета. - Атырау, 1994. –с. 5. Деп. в КазгосИНТИ 16.06.94, № 5099-Ка94.

22. Кенжегалиев А. Экологическое состояние Тенгизского месторождения и пути его оздоровления// Нефть и газ Казахстана. – 1997,№2.-с. 119-121.

23. Кенжегалиев А. Экологическое состояние природной среды Тенгизского региона// Нефть и газ. – 2000, № 2.-с.91-99.

24. Кенжегалиев А., Хасанова А., Мухтаров А.К. Экологическое состояние нефтегазоносного региона Атырауской области//Нефть и газ.-2003,№2.-С.99-101.

25. Калабаев Н.Б.,Хахулина Н.Б. Мониторинговые исследования на геодинамическом полигоне Тенгизского месторождения//Докл. НАН РК. – 2005, № 3.-с 66-69.

26. Бельгибаев М. Е., Абильтганиев Д.Б., Баубеков Х. О.Влияние нефтегазовых месторождений на природную среду аридной зоны// Вестн. КазНУ. Сер. Геогр. -2002, №2.-с.100-109.

27. Коновалова Н. С, Исхакова Ф. Г., Акназаров С. Х. Изучение экологического состояния Курмангазинского района при проведении сейсморазведочных работ и его возможных последствий на окружающую среду// Вестн. КазГУ. Сер. эколог. – 2000,№ 1-2. -с. 162- 166.

28. Кушимова А. Г. Экологическое состояние Приэмбинского нефтеносного района// Вестн. КазГУ. Сер.эколог. – 2000, № 1-2. -с. 28-32.

29. Об охране окружающей среды в условиях добычи нефти и газа на предприятиях ОАО «Казахойл-Эмба» Сериков Т. П., Сагандыкова Р. Р., Югай В. М., Ескужиева А. Б. // Нефть и газ.-2001,№ 1.-с. 83-87.

30. Бондарчук С. А., Сурина О. Н. Нефтегазовый комплекс региона и состояние окружающей среды на границе санитарно-защитной зоны //Пути реализации инновационной технологии глубокой

переработки нефти и газа: Сб. науч. тр. Второго Междунар. семинара-совещания, г. Атырау, 2005 г. - Атырау: АИНГ, 2005, - с. 134-136.

31. Жанбуршин Е. Т. О проблемах загрязнения Прикаспийской зоны нефтегазовым комплексом Мангистауской области//Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, 29-30 июня 2004 г. - Алматы, 2004. - с. 14-16.

32. Изтелеуова М. Современные проблемы нефтяной экологии//Нефть и газ. – 2002, № 1. - с.48-51.

33. Андабаева Г. К. Экологическая безопасность в системе национальной безопасности// Системный анализ социального развития современной эпохи: Матер. Междунар науч. конф., посвящ. 10-летию ун-та «Туран» г. Алматы, 27 сент. 2002 г. - Алматы: ун-т Туран, 2002. -Ч. 2. - с.319-323.

34. Оразбаев Б. Б., Сериков Ф.Т., Тазабеков М.Н. Оптимальное размещение производственных предприятий и объектов нефтегазовой отрасли в экологически чувствительных районах// Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: Матер. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию юбилею акад. Н. К. Надирова. - Атырау: АИНИГ, 2001 .-Т. 2. -с. 279-285.

35. Кулбай М. И., Хикметов А. К. Оценка загрязнения окружающей среды Прикаспийского региона// Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, 29-30 июня 2004 г. - Алматы, 2004. - с. 29-31.

36. Оразбаева К. Н. Проблемы оптимизации размещения объектов нефтегазовой отрасли в Прикаспийском регионе с учетом экономико-экологических критериев// Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа: Сб. науч. тр. Второго Междунар. семинара-совещ. г. Атырау, 2005 г. – Атырау, АИНГ, 2005. -с. 149-151.

37. Светлаков В Р. Виноградова М. В., Першикова О. С. и др. Подходы к комплексной оценке экологической чувствительности морских и наземных экосистем (на примере Северо-Каспийского региона)// Вестн. КазНУ. Сер эколог. – 2004, № I (14). - с. 16-21.

38. Виталиев А. Б., Жанбуршин Е. Т., Игильманов Т. Т. и др. К вопросу оценки воздействия на окружающую среду нефтегазового комплекса Казахстана и задачи исследования// КазНТУ - образованию, науке и производству Казахстана: Тр. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 65-летию КазНТУ, г. Алматы, 1999 г. – Алматы, КазНТУ, 1999. - с. 340-341.

39. Акиянова Ф. Ж., Нурмамбетов Э. И., Курочкина Л. Я. и др. Опустынивание казахстанской части Прикаспия // Проблемы освоения пустынь. – 2001, № 2. - с. 12-19.

40. Асанбаев И. К., Фаизов К. Ш. Охрана почв нефтегазовых месторождений Казахстана// Проблемы экологии АПК и охрана окружающей среды: Матер. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. - Алматы: РНИ «Бастау».- 1998. -с. 111-113.

41. Диаров М. Д., Белгибаев М. Е., Абдиев З. Р. Загрязнение и

деградация почв Атырауской области// Состояние и рациональное использование почв Республики Казахстан: Матер, науч. конф., Алматы, 1998 г. -Алматы: Тетис, 1998. - с. 99-100.

42. Ужкенова А Т. Загрязнение нефтепродуктами почвенных экосистем// Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, 29-30 июня 2004 г. Алматы: КазНУ, 2004. - с. 67-69.

43. Соломин В. А., Ляпунов В. В., Шин В. В. и др. Техногенные загрязнения почвы и воды в результате проливов нефти и нефтепродуктов// Изв. кор. науч.-техн. о-ва «Кахак». – 2001, Вып. 4.-с. 107-111.

44. Файзулина А. Х., Пивоваров С.П., Мосиенко Т. А. и др. Анализ почв Западного Казахстана Ядерно-физическими методами//Тез. докл. Респуб. семинара-совещ. по аналитич. химии. Алматы, 10-11 окт. 1995 г. - Алматы, 1995. - с. 70.

45. Фаизов К. Ш., Асанбаев И. К., Абдукаймова А. М. Современные проблемы загрязнения почв нефтепромыслов Прикаспия // Нефть и газ. – 2005, № 1. -с. 62-68.

46. Бельгибаев М.Е. Задачи и принципы экомониторинга почв равнинного Казахстана // Эколого-гигиенические аспекты охраны окружающей среды и здоровья человека: Матер. науч.-практ. конф., Алматы, окт. 1994. - Алматы, 1994.-с. 115-119.

47. Фаизов К. Ш., Асанбаев И. А., Бекболатов С. Экологическое районирование нарушенных территорий Прикаспийского региона// Состояние и рациональное использование почв Республики Казахстан: Матер науч. конф., Алматы, 1998 г. - Алматы: Тетис, 1998 - С. 70-74.

48. Кенжегалиев А., Акасова А., Хасанова А. Состояние почвы вокруг нефтегазовых месторождений// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез. докл. III Респуб. науч.-техн. конф., Атырау, 22-24 сент. 1994. - Атырау, 1994. - с. 96.

49. Иманов К. М. Нефтехимическое загрязнение почв Озенского нефтегазового комплекса// Химическая наука как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке: Тез. Междунар. симп., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. А. Б. Бектурова, г. Алматы, 21-23 ноября 2001 г. - Алматы: ИХН МОН РК, 2001. - с. 260-261.

50. Фаизов К. Ш., Асанбаев И. К. О нефтехимическом загрязнении почв и их экологических последствиях// Гидрометеорология и экология. – 1996, № 4.-с. 183-192.

51. Ищанова Н.Е, Виталиев А.А. Исследование содержания тяжелых металлов в образцах почвы Тенгизского нефтегазоносного месторождения Атырауской области//Вестн. КазГУ. Сер. эколог. -1998, № 4.-с. 83-85.

52. Фаизов К. Ш., Ахметова Л. К., Топалова А. С. Оценка влияния нефтехимического загрязнения на почвенный покров Прикаспия// Гидрометеорология и экология. – 2004, №3.-с. 151-161.

53. Кушимова А. Оценка степени влияния нефтегазодобычи на экологическое состояние геоморфосистем// Поиск -1997, № 1.-с. 45-54.

54. Ауэзова О. Н., Асанбаев И. К. Нефтехимическое загрязнение

Прикаспийского региона и возможность его утилизации микроорганизмами// Проблемы освоения пустынь. – 2002, № 2.- с.3-5.

55. Савкина Е. И., Омаров С. С, Джусупбеков У. Ж. Влияние нефтяного загрязнения на почвенные нематоды месторождения Узень// Изв.кор. науч.-техн. о-ва «Кахак». – 2001, Вып. 4.-с. 140-147.

56. Влияние нефтяного загрязнения на почвенные нематоды Савкина Е. И., Омаров С. С, Джусипбеков У. Ж., Ошакбаев М. Т. // Изв. кор. науч.-техн. о-ва «Кахак». – 2001, Вып. 4. -с. 118-124.

57. Шигаева М.Х., Мукашева Т.Д., Атемова Г.Т. Влияние стрессовых концентраций нефти на биологическую активность почвы// Вестн. КазГУ. Сер. эколог. – 1998, № 4.- с. 152-158.

58. Курманбаев А., Раисов Б. Методы микробиологического мониторинга загрязнения почв тяжелыми металлами// Поиск. Сер.естеств. наук. – 1998, № 3, - с. 37-42.

59. Курмангалиева А., Ергалиев Т. Ж., Кулбатыров Д. Экологическое состояние растительного покрова// Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа: Сб. науч. тр. Второго Междунар. семинара-совещ. г. Атырау, 2005 г. - Атырау: АИНГ, 2005. - с.169-171.

60. Ищанова Н. Е., Дюсенов Б. Тяжелые металлы в почве и растениях Тенгизского нефтегазоносного месторождения Атырауской области// Академик К. И. Сатпаев и его роль в развитии науки, образования и индустрии в Казахстане: Тр. Междунар. симп., посвящ. 100-летию со дня рожд. К. И. Сатпаева, г. Алматы. 7-8 апреля 1999 г. - Алматы: КазНТУ, 1999, Ч. 1.-с. 288-290.

61. Кокорина Ю. К., Еруббаева Г. К., Ищанова Н. Е. Воздействие нефтяного загрязнения на природные экосистемы// Вестн. КазГУ. Сер. эколог. – 2001, № 1 (8). -с. 54-55.

62. Чигаркина О. А. Добыча нефти и экологические проблемы Прикаспия// Нефть и газ. – 2001, №2.-с. 101-104.

63. Кубеисинов К.О. негативном влиянии комплексных испытаний на полигонах на биосферу и о необходимости социальной защиты пострадавших граждан// III конгресс глобального антиядерного альянса: Тез. докл., г. Астана, 18-20 мая 2000 г. -Астана: НЯЦ РК, 2000. - с. 17.

64. Влияние «Мирных» подземных ядерных взрывов на биогеоценоз прилегающих территорий объектов «ГАЛИТ» Прикаспийской впадины Ибраев Р.А., Бектемиров А.А., Умирбаева Х.Ж., Тугельбаев С.К.// Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля: Материалы I Международного конгресса. Ч. 1 Алматы, 21-25 апр., 1997 г. - Алматы, 1997. -с. 74.

65. Омарова К.О. О состоянии онкологической заболеваемости в Казахстане//III конгресс глобального антиядерного альянса: Тез. докл., г. Астана, 18-20 мая 200г.-Астана: НЯЦ РК, 2000.- с.26.

66. Муликов Р.Р., Куанышева Г. Т., Шамаров Ш.С. и др. Влияние радиоактивного воздействия на почвы и растения Азгира// Комплексное использование минерального сырья. – 1997, № 1(199).-с. 86-89.

67. О проявлениях радиоактивных воздействий ядерных взрывов на полигонах Азгыр и Тойсойган Насиров Р. Н., Чердабаев Р. Т., Викулов Ю. Г., Муликов Р. Р. // Комплексное использование минерального сырья. – 1995, № 5.-с.91-93.

68. Ахметов Е. З., Адымов Ж. И., Бурминский В. П. и др. К вопросу закрепления зараженного радионуклидами поверхностного слоя грунта на Азгирском полигоне// Ядерная и радиационная физика: Тез. докл. 2-й Междунар. конф., г. Алматы, 7-10 июня 1999 г. - Алматы: Ин-т ядерной физики НЯЦ РК, 1999. -с. 319.

69. Ахметов Е. З. Особенности присутствия цезия-137 в почве на площадках Азгирского полигона// Вестн. НЯЦ РК. «Радиоэкология. Охрана окружающей среды». -2002, Вып. 3.-с. 37-41.

70. Ахметов Е. З., Гильманов Д. Г. Азгирский полигон (объект «Галит»): ретроспектива и современное состояние// Вестн. РК. «Радиоэкология. Охрана окружающей среды» . -2001, Вып. 3. - с. 51-56.

71. Бельгибаев М.Е., Файзов К.Ш. Современный антропогенез и проблемы экологии почв Казахстана// Гидрометеорология и экология.- 1996, №1.-с.154-165.

72. Ахметов Е.З., Адымов Ж.И., Кадыржанов К.К. Ретроспектива и современное состояние бывшего Азгирского ядерного полигона ( объект «Галит» ) // III Конгресс глобального антиядерного альянса: Тез. Докл., г. Астана , 18-20 мая 2000г. - Астана, 2000.-с.43.

73. Стрильчук Ю.Г. Оценка влияния деятельности военных полигонов на окружающую среду и определение мер по ее реабилитации//Вестн. НЯЦ РК. Радиоэкология. Охрана окружающей среды. - 2001, Вып.3.-с. 26-33.

74. Жакашов Н.Ж., Кенесариев У.И., Снытин И.А. и др. Антропогенная нагрузка на объекты окружающей среды и общая реальная химическая нагрузка на организм населения в регионе испытательного ядерного полигона Капустин// Яр . Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова. – 2001, №11.- с.67-73.

75. Кенесариев У.И., Жакашов Н.Ж., Спатаев Н.Б. и др. Влияние ракетно-ядерных испытаний на состояние окружающей среды и здоровье сельского населения Западно- Казахстанской области// Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова. – 2000, №10.- с. 34-38.

76. Кадыржанов К.К., Лукашенко С.Н. Радиоэкологическая ситуация на радиационно опасных объектах Западного Казахстана и прилегающих к ним территориях// III конгресс глобального антиядерного альянса : Тез. Докл. Г. Астана, 18-20 мая 2000г. - Астана: НЯЦ РК , 2000.-с. 13-14.

77. Жумагулов Б.Т., Абдибеков У.С., Хикметов А.К. Загрязнение земной поверхности остаточным ракетным топливом. Вестн. Нац. Инж. Акад. РК. – 2005, №2 (16). - с. 20-24.

78. Кенесариев У.И., Жакашов Н.Ж., Спатаев М.Б. и др. Интегральная оценка загрязнения почв тяжелыми металлами и остатками ракетного топлива в регионе полигона ядерного испытания Капустин Яр// Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова.-2000, № 10.-с. 23-26.

79. Некоторые закономерности процесса деструкции

несимметричного диметилгидразина в основных типах почв районов падения первых ступеней ракет-носителей «Протон» Тасибеков Х.С., Оразбаев А.Е., Батырбекова С.Е., Абрамов А.С.// Вестн. КазНУ. Сер. хим. - 2005, №4 (40). - с. 191-195.

80. Айдосова С.С, Ахметова А.Б. Влияние несимметричного диметилгидразина на прорастание и ранние этапы онтогенеза ячменя// Вестн. КазНУ. Сер. эколог.-2004, №1(14). - с. 69-72.

81. Изтелеуова М.Б. Естественная радиоактивность углеводородного сырья//Нефть и газ.- 1999, №3.- с. 106-109.

82.Изтелеуова М.Б., Дибинчин П.П., Надиров Н.К. Исследование участков техногенного радиоактивного загрязнения на нефтепромыслах// Нефть и газ.-2000, №2.-с. 100-104.

83. Баев Н.И. Радиационная обстановка в Республике Казахстан и меры, принимаемые по ее улучшению// Междунар. Конф. по проблемам нераспространения ядерного оружия: Тез. Докл. Алматы-Курчатов, 8-12 сент. 1997г. - Курчатов, 1997. -с. 8.

84.Мухтарбаев А., Ергалиев Т.Ж., Канбетов А. Мониторинг радиоактивного загрязнения при разработках нефти и газа// Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа : Сб. науч. Тр. Второго Междунар. Семинара-совещ., г. Атырау, 2005г. - Атырау: АИНГ, 2005.- с. 174-176.

85. Саскенов Р., Ергалиев Т.Ж., Кулбатыров Д. Состояние радиоактивного загрязнения Атырауской области//Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа : Сб. науч. Тр. Второго Междунар. Семинара-совещ., г. Атырау, 2005г. - Атырау: АИНГ, 2005,-с.172-174.

86. Кадыржанов К.К. К утилизации радиоактивных отходов, образующихся при добыче на нефтепромыслах Республики Казахстан// Нефть и газ.-2005, №1.-с.105-106.

87. Радиоактивные отходы на территории Казахстана Жолдыбай Р.Б., Айтжанов У.Р., Бозтаев Н.К., Шадхин В.И. // III Конгресс глобального антиядерного альянса: Тез. Докл. , г.Астана, 18-20 мая 2000г. - Астана, 2000. - С.53.

88. Кудайкулова К.А., Земцева М.Б. Полигоны захоронения отходов бурения – самый доступный метод их ликвидации//Промышленность Казахстана.-2003, №3 (18).- с.60-63.

89. Радиационная обработка отходов добычи высокопарафинистых нефтей Зайкина Р.Ф.,Зайкин Ю.А., Мамонова Т.Б., Надиров Н.К. // Нефть и газ. – 1999, №1.- с.67- 71.

90.Обревка Л.А., Фролова В.А., Даришева А.М. Экологические проблемы и утилизация отходов нефтяной промышленности// Аналитический обзор-Алматы: КазгосИНТИ.- 2002,-с.120.

91.Бишимбаева Г.К., Умбетова Ш.М., Алимбеков Ж.С. Экологические аспекты переработки продукта сероочистки тенгизской нефти//Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Экология. Охрана окруж. среды и рац.использов. природных ресурсов ». – 2003, №32. -с.72-75.

92. Драйден Р.Л. Хранение комовой серы и охрана окружающей среды// Нефть и газ Казахстана. – 1997, №2. - с. 126-133.

93. Бертаев К.С. Производство полимерсерных бетонов, как один из способов утилизации нефтяной серы // Проблемы развития энергетики и телекоммуникаций в свете Стратегии индустриально-инновационного развития Казахстана: Матер, науч. - практ. конф., г.Алматы, 2005г. - Алматы: АИЭС, 2005. –с.116.

94. Исследование возможности укрепления оснований автомобильных дорог на основе нефтяного шлама Дусипов Б.Б., Алтаева З.Н., Есельбаева А.Г., Махамбетова У.К. // Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров: Тр. Междунар.науч.-практ.конф.,г.Шымкент, 28-30 окт.2002г. - Шымкент: ЮКГУ им.М.Ауезова, 2002, Т.2. - с.26-30.

95. Алтаева З.Н., Махамбетова У.К., Утегенов М.М. Нефтегрунт в дорожном строительстве//Вестн. Нац. Инж. Акад. РК.-2004, №4.-с.90-93.

96. Хасанов Т.А., Линцов С.Г., Соколов А.И. и др. Способ очистки загрязненного грунта от нефтепродуктов и устройство для его осуществления// Пат.2913 Республика Казахстан, МКИ E02B 15/04, A 01 C 21/00-№ 20027825; Оpubл. 15.12.95, Бюл. №4 (11).

97. Онгарбаев Е.К. Состав, свойства и способы утилизации отходов добычи и транспортировки нефти// Вестн. КазНУ. Сер. хим. - 2004, №4.-с. 148-151.

98. Мансуров Э. А., Онгарбаев Е. К., Тулеутаев Б. К. Разработка способов термической переработки и окисления нефтяных отходов// Нефтепереработка и нефтехим. -2004, Вып. 8. - с.49-54.

99.Ахметова Л. К. О реабилитации нефтезагрязненных почв с использованием бурых углей// Гидрометеорология и экология. – 2004, № 3.- с.168-175.

100. Ликвидация нефтяных разливов с помощью растительных отходов. /БурхановБ. Ж., Жолбаева Г.А., Ногаев Ш. И., Кунбазаров А. К. // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Докл. вторых Междунар. научных Надировских чтений, г. Кызылорда, 3-4 июня 2004 г. -Кызылорда: Кызылорд. гос. ун-т, 2004, - с. 411-417.

101. Бурханов Б.Ж., Ногаев Ш.Н., Кунбазаров А.К. Компостирование замазученных грунтов.// Вест.КарГУ. сер.биол., мед., геогр.- 2005, №1.-с.33-34.

102. Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова СТ. Пути решения проблемы переработки и утилизации нефтяных отходов// Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Экология. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» - 2003, №32,-с.167-168.

103. Алиева Р.М., Шилова Н.К., Файзулина Э.Р. Микробиологическое окисление дизельного топлива, бензина, керосина // Изв. НАН РК. - Сер.биол. – 1994, №1.-с.51- 55.

104. Токтарбекова Ж.К. Пилотный проект компостирования

нефтесодержащих отходов// Нефть и газ. -2000,№3.-с.119-120.

105. Препарат «Мунайбек» для очистки от нефтяных загрязнений. Алиева Р.М., Шилова Н.К., Файзулина Э.Р., Бирюкова Л.А. // Новости науки Казахстана: ЭИ КазгосИНТИ. -Алматы, 1994.-Сер.Развитие современной науки. Будущее науки. - Вып.4. - с.65-66.

106. Скрининг активных штаммов дрожжей деструкторов углеводородов для очистки нефтезагрязненных почв. Есенбаева Г.А., Фоломеева О.В., Мукашева Т.Д.,Шигаева М.Х.// Академик К.И.Сатпаев и его роль в развитии науки, образования и индустрии в Казахстане: Тр. Междунар. симпозиума, посвящ. 100-летию со дня рождения К.И.Сатпаева. Ч.1. г.Алматы, 7-8апр. 1999г. - Алматы: КазНТУ, 1999. - с.278-280.

107. Бержанова Р.Ж., Мукашева Т.Д. Рост нефтекисляющих дрожжей на нефтепродуктах// Вестн. КазНУ. Сер. эколог. – 2004,№1(14).-с.57-61.

108. Дризо Е.А., Диаров М.Д., Большов А.А. Нефтяное загрязнение восточной части Северного Каспия и его возможные последствия// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез.докл. III Респуб. науч. - техн. Конф., Атырау, 22-24 сент. 1994.-Атырау, 1994.- с.14-15.

109. Сагадиев К.А. Проблемы Каспийского моря и их решение// Доклады НАН РК. – 1995,№6.-с. 3-8.

110. Сыдыков Ж.С. Проблемы Каспия и мероприятия по их решению// Геология Казахстана.-1994,№1.-с.18-23.

111. Шамен А. Вопросы гидрометеорологического мониторинга Казахстанского сектора Каспийского моря// Гидрометеорология и экология.-1996,№2.-с.77-86.

112. Сериков Ф.Т. Экологический мониторинг нефтегазовых регионов Каспийского моря// Нефть и газ. -1999,№1.-с.104-107.

113. Сыдыков Ж.С., Голубцев В.В., Куандыков Б.М. Каспийское море и его прибрежная зона (природные условия и экологическое состояние)-Алматы: Олке, 1995.-211с.

114. Дидичин Н.А. Современное экологическое состояние Северного Каспия// Изв. НАН РК. Сер. геол. -2004, №3-4.-с.173-176.

115. Большое А.А. Влияние добычи нефти на шельфе Северного Каспия на экологическое состояние вод// Научно-технической прогресс и экология Западного Казахстана: Тез. докл.III Респуб. науч.-техн. конф., Атырау, 22-24 сент. 1994.-Атырау, 1994.-с.100.

116. Миннибаева С.Б., Югай В.М., Бисенгалиев С.Р. Некоторые экологические аспекты освоения месторождений на Каспийском море// Нефть и газ.-2004,№4.-с 134-140.

117. Ивкина Н.И. Влияние стонно-нагонных явлений на процессы загрязнения окружающей среды Прикаспийского региона// Гидрометеорология и экология.—2000,№2.-с.156-162.

118. Кенжегалиев А.С, Хасанова А.А., Моисеева Г.П. Экологическое состояние Атырауской области в связи с промышленным освоением шельфа Каспийского моря// Вестн. Атырауского ин-та нефти и газа.-2002,№1-2.-с 171-173.

119. Диаров М.Д. Освоение ресурсов подсолевой нефти-главная угроза разрушения экосистемы в Каспийском регионе// Нефть и газ. - 2005, №5.-с.119-125.
120. Кенжегалиев А., Сериков Ф.Т., Хасанова А.А. Экологическое состояние Северного Каспия и его прибрежной зоны// Нефть и газ. – 1999, №1.-с.101-103.
121. Абсеметова А.Е., Мухамеджанов М.А. Загрязнение подземных вод и окружающей среды прибрежной зоны Каспийского моря под воздействием антропогенных факторов// Изв. НАН РК. Сер. геол. -2005, №1.-с.57-66.
122. Аминова И.М. Влияние нефтепромыслов на зообентос прибрежной зоны Северного Каспия в условиях подъема уровня моря// Экосистемы водоемов Казахстана и их рыбные ресурсы: Сб. науч.тр.- Алматы, НИЦ «Бастау» НАЦАИ РК, 1997.-с.160-170.
123. Оценка экологического состояния бассейна реки Урал Кенжегалиев М., Шеремет Ю., Бигалиев А., Ергалиев Т.//Вестн. С.-х. науки Казахстана. – 1999, №1.-с.92-97.
124. Канбетов А.Ш., Зайцев В.Ф., Крючков В.Н. Содержание нефтепродуктов в воде и донных отложениях дельты реки Урал и предустьевого взморья// Вестн. Нац. Инж. акад. РК.-2005, №1(15).-с.43-44.
125. Бозахаева З.Б., Ряднова И.А., Кенжебаева А. Санитарно-гидробиологическое состояние реки Урал// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез.докл. III Респуб. науч. -техн.конф., Атырау, 22-24 сент. 1994.-с.103.
126. Канбетов А.Ш., Зайцев В.Ф., Крючков В.Н. Определение металлов в воде и донных отложениях дельты р. Урал и предустьевого взморья// Вестн. Нац. Инж.акад. РК. – 2005, №2(16).-с.76-78.
127. Тяжелые металлы в экосистеме р. Урал и оценка их влияния на биологические свойства рыб Кенжегалиев М., Шеремет Ю., Бигалиев А., Ергалиев Т. //Изв. МОН РК. Сер. биолог, и мед. – 1999, №2. -с. 22-25.
128. Кенжибаева Т.С, Дуанбекова А.Е., Наукенова А.С. Природные адсорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов// Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Экология.Охрана окруж. среды и рац. Исползов. Природных ресурсов». – 2005, №4. -с. 73-74.
129. Исследование эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов электрокоагуляционно-флотационным методом Журинов М.К., Баешов А.Б., Серикбаев Б.А., Жумабай И.М.// Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2005, №1.-с.3-8.
130. Скакова Д.А. Особенности загрязнения атмосферного воздуха западного региона Республики Казахстан// Гидрометеорология и экология.-1995, №2.-с.165-173.
131. Карабалин У., Сериков Ф., Елеушов Б. и др. Проблемы утилизации попутного газа в нефтегазовой промышленности Казахстана// Поиск. Сер. естеств. и техн.наук. – 2002, №3.-с.127-131.
132. Шатов Е.,Беликова Н.,Медведев А. Воздух загрязняется нефтепродуктами// Экология и устойчивое развитие. -2002, №12.-с.28-29.

133. Кенжегалиев А., Базарбаев Е. О состоянии атмосферного воздуха города Атырау// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез. докл. III Респуб. науч.-техн. конф., Атырау, 22-24 сент. 1994,- Атырау, 1994.-с.108,109.

134. Диаров М.Д., Гумаров С.С. Состояние воздушного бассейна г.Атырау// Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: Матер. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летнему юбилею акад. Н.К.Надилова, г.Атырау, 5-6дек.2001г. - Атырау: АИНИГ, 2001,Т.1.- с. 290-292.

135. Мухтаров А.К., Исмаганбетова Г.Х. Загрязнение воздушного бассейна, связанное с деятельностью компрессорной станции Макат// Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа: Сб. науч. тр. Второго Междунар. семинара-совещ., г.Атырау, 2005г. - Атырау: АИНГ, 2005. - с. 151-157.

136. Состояние санитарно-экологической ситуации в Жылыойском районе Атырауской области (обзор) / Зинуллин У.З., Молдахметова Ш.С., Калмуханова А.К., Жумагалиев А.Т.// Вестн. КазНУ. Сер. эколог. – 2004, №2.- с. 19-24.

137. Кенжегалиев А.К., Куанов М.С. Загрязнение атмосферного воздуха сероводородом в Тенгизском регионе// Вестник НАН РК. – 1995, №1.-с. 43-44.

138. Кенжегалиев А., Хасанова А., Мамбетов М. Выбросы Аксарайского газо-конденсатного комплекса и их рассеивание// Нефть и газ.-1999,№3.-с. 110-112.

139. Кенжегалиев А., Тарабрина Т.И. О проблеме организации и проведения мониторинга природной среды Западного Казахстана// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез. докл. III Респуб. науч.-техн. конф., Атырау, 22-24 сент. 1994. - Атырау, 1994.-с.110-111.

140. Коновалова Н.С. Изучение экологического состояния атмосферы, гидросферы территории междуречья Урал-Волга// Вестн. КазГУ. Сер. эколог.-2000, №1-2. - с. 218.

141.Калабаев Н., Сериков Ф., Оразбаев Б. Решения проблем экологической безопасности при освоении и транспортировке нефти и газа в казахстанском шельфе и побережье Каспийского моря// Поиск. Сер. естеств. и техн. наук. – 2003,№3.-с.90-97.

142. Ермекова С.Б., Ергалиев Т.Ж., Шахманова А.К.Экологическое состояние воздушного бассейна Атырауской области// Пути реализации инновационной технологии глубокой переработки нефти и газа:Сб. науч. тр. Второго Междунар. семинара-совещ., г. Атырау, 2005г. - Атырау: АИНГ, 2005. - с.167-169.

143. Кенжегалиев А. Оценка экологического состояния воздушного бассейна Тенгизского региона по результатам ежегодного мониторинга// Воздух Азии – 21 век. Научно-практические проблемы рационального потребления воздуха: Тез. докл. Междунар. конф., г.Алматы, 26-28 сент. 2000г. – Алматы: Казмеханобр, 2000. – с. 17-18.

144. Шалкарров С. Проблемы загрязнения окружающей среды и

обеспечения охраны здоровья населения в Казахстане// Эколого-гигиенические аспекты охраны окружающей среды и здоровья человека: Матер.науч.-практ.конф.,Алматы, окт. 1994., - Алматы, 1994.- с.56-61.

145. Ботагариев Т.А., Иванов Г.Д., Тыныбаев Б.Г. и др. О состоянии здоровья детей Атырауской и Мангистауской областей, неблагополучных в экологическом отношении// Здравоохранение Казахстана. – 1995, №12.-с.21-23.

146. Тезекбаева Ж.Г. Особенности факторов, влияющих на здоровье детей, проживающих в регионе испытательного ракетно-ядерного полигона// Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова.- 2000, №8. - с. 78-80 .

147. Тезекбаева Ж.Г. Медико-социальная оценка здоровья детей сельских районов Западно-Казахстанской области, прилегающих к полигону Капустин Яр// Новое в охране труда и окружающей среды: Матер. IV Междунар. науч.-техн. конф., г.Алматы, 11-12 окт. 2000г. - Алматы, 2000. с.365-369.

148. Тезекбаева Ж.Г. Экологические аспекты заболеваемости детей сельских районов региона испытательных полигонов// Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова. – 2000,№10.-с.39-42.

149. Жакашов Н.Ж., Кенесариев У.И., Жансерикова А.Ж. Оценка медико-демографических показателей здоровья населения региона ядерного полигона Азгир// Вестн. КазНМУ им. С.Д.Асфендиярова. – 2002, №4.-с.14-19.

150. Особенности физического развития детей региона Азгирского ядерного полигона Жакашов Н.Ж., Альбеков С.С., Амрин М.К., Ержанова А.Е.//Вестн. КазНМУ им. С.Д.Асфендиярова. -2002, №4.- с.3-6.

151. Муминов Т.А., Кенесариев У.И. Медико-экологическая характеристика испытательных полигонов Западного Казахстана// Вестн. КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова. -2002,№4. - с.3-6.

152. Кенесариев У.И., Жакашов Н.Ж., Тезекбаева Ж.Г. Эколого-гигиеническая оценка объектов окружающей среды и здоровья населения районов Западного Казахстана, прилегающих к полигону Капустин Яр// Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля: Материалы I Международного конгресса. Ч.1: Алматы, 21-25 апр., 1997г. - Алматы, 1997.-с. 75-76.

153. Жакашов Н.Ж., Тезекбаева Ж.Г. Социально - гигиеническая оценка здоровья населения Урдинского района Западно-Казахстанской области, прилегающего к полигону Капустин Яр// Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова. – 2000, №10.- с.27-33.

154. Экологические и социально-гигиенические факторы риска распространения туберкулеза в Западном Казахстане, в регионе испытательного ракетно-ядерного полигона Капустин Яр. Муминов Т.А., Кенесариев У.И., Бекмагамбетова Ж.Д., Снытин И.А. // Вестн. КазГМУ им. С.Д.Асфендиярова. -2000, №10. - с.3-9.

155. Сахипов Н.Г. К вопросу влияния техногенных факторов на состояние здоровья населения Атырауской области (на примере

поражения органов пищеварения)// Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез.докл. III Респуб. науч.-техн.конф., Атырау, 22-24 сент. 1994. - Атырау, 1994.- с. 107,108.

156. Медико-географические особенности частоты патологии верхнего отдела желудочно-кишечного тракта в Атырауской области /Сахипов Н. Г., Чердабаев Р. Т., Амиров Б. Б., Ким Б. И. // Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана: Тез. докл. III Респуб. науч.-техн. конф., Атырау, 22-24 сент. 1995. – Атырау, 1994. - с. 95-96.

157. Сахипов Н. Заболеваемость работников и служащих Атырауской области, занятых, в нефтегазовом секторе (на примере поражений органов пищеварения)// Поиск. Сер. естесгв. и техн. наук. - 2002, № 4. - с. 106-110.

158. Усенов С.М.Здоровье нефтяников и населения региона Тенгизского нефтегазового комплекса // Медико-социальные аспекты здоровья населения регионов экологического бедствия Казахстана: Материалы науч. конф., посвященной 50-летию образования НИИ гигиены и проф. заболеваний. - Алматы, 1994. - с. 184-188.

159. Вайсброд К. А., Ларикова В. В., Бахтиярова Р. А. К вопросу о состоянии сердечно сосудистой системы у рабочих нефтяной промышленности Тенгизского месторождения по данным электрокардиографического обследования//Сб.: Проблемы оздоровления условий труда в ведущих отраслях народного хозяйства. - Алматы, 1994. - с. 211-217.

160. Усенов С. М. Воздействие на нефтяников природно-климатических и производственных факторов в условиях аридных зон Западного Казахстана// Проблемы оздоровления условий труда в ведущих отраслях народного хозяйства: Сб. науч. тр. НИИ гигиены и профзаболеваний.- Алматы, 1994.- с. 102-107.

161. Сукашев Т.И. Каримов Т К., Андреева Л.П. Влияние загрязнения окружающей среды при разработке месторождения нефти и газа на здоровье жителей пос. Жанажол// Здравоохранение Казахстана – 1996, № 8. - с. 25- 26.

162. Кисшнова Г. Клинико-функциональное исследование рабочих нефтегазовых месторождений Жанажол - Кенкияк // Поиск. Сер. естеств. наук. – 2000, № 3. - с. 35-40.

163. Маликов В. Н., Маликова Р. А. Влияние неблагоприятных природных и производственных факторов в зоне Карачаганакского газонефтеконденсатного месторождения на состояние сердечно-сосудистой заболеваемости обслуживающего персонала// Эколого-гигиенические аспекты охраны окружающей среды и здоровья человека: Матер, науч.-практ. конф.,Алматы, окт. 1994. –Алматы, 1994. -с. 263-266.

164. Нурашева Г.К. Показатели заболевания детского населения в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды// Здравоохранение Казахстана -1996, №6. -с. 29-31.

165. Кенесариев У.И., Тожанов Ж.С, Рыскулова А.Р. Медико-социальные аспекты охраны здоровья населения и работающих в регионе Карачаганакского месторождения// Медико-социальные аспекты охраны

здоровья населения регионов экологического бедствия Казахстана: Материалы науч. конф., посвященной 50-летию образования НИИ гигиены и проф. заболевания. - Алматы, 1994.-с.177-184.

166. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. – Л.; Химия, том III, 1977. –с. 668.

167. Гиладжов Е.Г., Диаров М., Муликов Р.Р. Экология и нефтегазовый комплекс. Монография в 5-ти томах. - Алматы: Галым, 2003. Том 4. Состояние и меры оздоровления природной среды Северного побережье каспийского моря и северной части Атырауской области.- с.832.

167<sup>a</sup> Gilazhov E.G., Diarov M.D., Mulikov R.R. The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes. –Atyrau-London-Almaty: Publishing House LLP “Дәуір”, 2005. Volume 4. State of the environment of the North Caspian Sea and the Northern Part of Atyrau Oblast and Enhancement Measusres.-pp.556.

167<sup>b</sup> Gilazhov E.G., Diarov M.D., Mulikov R.R. The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes. –Almaty: Nur-Print, 2006. Volume 4. State of the environment of the North Caspian Sea and the Northern Part of Atyrau Oblast and Enhancement Measusres.-pp.548.

168. Диаров М., Гиладжов Е.Г., Димеева Л.А. и др. Экология и нефтегазовый комплекс/Монография в 5-ти томах. - Алматы: Галым, 2003. Том 2. Почвенно-растительной покров. Природно-заповедные зоны. – с.340.

168<sup>a</sup> Diarov M.D., Gilazhov E.G., Dimeyeva A.A. and others The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes monograph. –Atyrau-London-Almaty: Publishing House LLP “Дәуір”, 2005. Volume 2. Topsoil and herbage. Nature reserve regions.- pp.250.

168<sup>b</sup> Diarov M.D., Bolshov A.A., Gilazhov E.G. and others The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes monograph. – Almaty: Nur-Print, 2006. Volume 2. Topsoil and herbage. Nature reserve regions.- pp.232.

169. Е.Г. Гиладжов, М.Д. Диаров, М.Ж. Таскинбаев. Свойства замазученной почвы в качестве органических вяжущих в строительстве грунтовых дорог. // Сборник научных трудов второго международного семинара совещания. Под редакцией академика Серикова Т.П. и член-корр. Ахметова СМ. -Атырау: издательство АИНГ, 2005.- с. 125-128.

170. Gilazhov E.G. Obtaining road bulding material from local soil resources// International journal of scientific articles "Science and technology,- 2006, book 4.- p.76-78

171. Предпатент №14330 РК. Состав для укрепления грунтовых дорог // Гиладжов Е.Г. , Диаров М.Д., Нурбауов А.Т. и др. Опубликовано 05.05.2004г., Бюлл. №5.

172. Предпатент № 16960 РК. Состав укрепления грунтовых дорог (варианты). // Сериков Т.П., Гиладжов Е.Г., Диаров М.Д. и др. Опубликовано 15.02.2006г., Бюлл. №2

173. Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана: в 2<sup>x</sup>-частях. часть 1., - Алматы: Гылым, 1995. – 320с.; Часть 2 – Алматы: Гылым, 1995. – с.420.

174. Новые нефти Казахстана и их использование. Нефти Мангышлака.// Под руководством член-корреспондента АН КазССР, Н.К.Надирова.

– Алма-ата: «Наука» КазССР, 1981. – с.247.

175. Экология и нефтегазовый комплекс. Монография в 5-ти томах. Диаров М.Д., Кудайкулов А.К., Мардонов Б.М. и др. – Алматы: Галым 2003. том 1. Тенгиз и Кашаган. Катострофические выбросы: реальность и перспектива. Повышение уровня Каспийского моря и его последствия. Самоочищение вод и способы ликвидации морских разливов нефти.-444с.

176. Экология и нефтегазовый комплекс, монография в 5-ти томах.

Диаров М.Д., Гилязов Е.Г., Сериков Т.П. и др. -Алматы: Галым,2003. том 3. Береговая зона Казахстанской части Каспийского моря. Влияние загрязнение воздушного бассейна на здоровье населения.- с.389.

176<sup>a</sup> Diarov M.D., Gilazhov E.G., Serikov T.P. and others The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes monograph. –Atyrau-London-Almaty: Publishing House LLP “Дәуір”, 2005. Volume 3.The coastal zone of Kazakhstan Caspian Sea part.Influence of air environment pollution on health of the population.- pp. 295.

176<sup>b</sup> Diarov M.D., Diarova D.M., Gilazhov E.G. and others The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes monograph. – Almaty: Nur-Print, 2006. Volume 3. The coastal zone of Kazakhstan Caspian Sea part.Influence of air environment pollution on health of the population.- pp.293.

177. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – М.; Мир, 2005. – с.296.

178. А.С. 1172935 СССР. Состав для профилактического покрытия против ветровой и водной эрозии.// Лобастова С.А., Халиков Г.А., Ольков П.Л., Зиновьев А.П., Янпарова Г.Ф. – опубл. 15.08.85, Бюл. №30.

179. А.С. 1253982 СССР. Состав для профилактического покрытия против ветровой и водной эрозии.// Лобастова С.А., Зиновьев А.П., Ольков П.Л. и др. – опубл. 30.08.84, Бюл.№32

180. А.С. 1100298 СССР. Вяжущее для укрепления грунтов.// Мурзаков Р.М., Ведерникова Т.Г., Ахметов С.А. и др. – опубл. 30.06.84, Бюл.№24

181. А.С. 1147733 СССР. Вяжущее для укрепления грунтов.// Мурзаков Р.М., Ведерникова Т.Г., Гимаев Р.Н. и др. – опубл. 30.03.85, Бюл.№12

182. А.С. 1079660 СССР. Вяжущее для укрепления грунта.// Мурзаков Р.М., Ведерникова Т.Г., Гимаев Р.Н. и др. – опубл. 15.03.84, Бюл.№10

183. СН 25-74 Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов. – М., стройиздат, 1975. – с.135.

184. Грушко И.М., Золотарев В.А., Глушенко Н.Ф. и др. Испытания дорожно строительных материалов. – М., Транспорт, 1985. – 200с.

185. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Загрязнение грунтов нефтью и буровыми шламами. Утилизация отходов с получением дорожно- строительных материалов // Химия и технология топлив и масел. – 2001, №6.-с.41-42.

186. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Разработки способов термической переработки и окисления нефтяных отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004, №8.-с.49-54.
187. Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Разработка способов переработки отходов добычи и транспортировки нефти// Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: материалы международной научн.—техн. конферен., посвященной 70-летию юбилею академика Надирова Н.К. – В 2-х томах. –Атырау: АИНГ, 2001, Т2.-с. 185-191
188. Исакаев Н. Проблемы законодательного регулирования производства и потребления // Экология и устойчивое развитие – 2004, №8. – с.3-5.
189. Сериков Т.П., Габдуллина М.З., Гилязов Е.Г. и др. Компонент для получения полимербензина // материалы международного семинар-совещания «инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности» - Атырау, АИНГ, 2003. – с.40-41.
190. Гилязов Е.Г. Изучение состава и свойств продуктов олигомеризации пропилена. // Тезисы докладов III Республ. научн.техн. конф., «Научно-технический прогресс и экология Западного Казахстана» - Атырау, 22-24 сент. 1994г. – с.62-63
191. Гилязов Е.Г., Сериков Т.П., Умаров Б.Д. Исследование свойств олигомеров пропилена и получение бензиновых композиций.// Нефть и газ, 2004, №3.- с.67-74.
192. Патент №7276 РК. Способ получения ингибитора кислотной коррозии //Гилязов Е.Г., Джакияев Г.М., Дандыбаев Ж.Б., Букейханов Н.Р. от 11.11.1992г. – не публикуется.
193. Гилязов Е.Г. Экологически чистая нейтрализация шламовых отходов производства диэтилалюминий хлорида АХЗ // Тезисы докладов III Респуб. Научно-техн. конф. «Научн. техн. прогресс и экология Западного Казахстана». - Атырау, 22-24 сентябрь 1994. - с. 97.
194. Патент №892 РК. Способ переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида.// Гилязов Е.Г., Джакияев Г.М. от 16.06.1994г.
195. Сериков Т.П., Куанышев Б.И., Гилязов Е.Г.,Абилхайрова А.И. Окисление *n*-парафина на гетерогенном катализаторе.//Материалы международного семинара-совещания «Инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности» - Атырау, АИНГ, 2003. - с.42-43.
196. Жумагалиев С.Ж.,Гилязов Е.Г.,Жумагалиев А.С.,Сериков Т.П. Масс-спектрометрическое исследование некоторых производных 1,1-циклогексанов и 1-циклогексенов.//материалы II-Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы» - Москва, Всероссийское масс-спектрометрическое общества, 2007.-с.10
197. Габдуллина М.З. Исследование свойств олигомеров пропилена ТОО «Полипропилен» для получения полимер-бензиновой композиции. - Магистерская диссертация, Атырау, 2003. - 81 с.

198. Чефранова Э.К., Рьярд Т.П., Вильниц С.А. Химия и технология высокомолекулярных соединений // В кн.: Итоги науки и техники. – М., ВИНТИ, 1978, №12.- с.238-289.
199. Цекина И.Г. Современные способы утилизации отходов полимерных материалов в СССР и зарубежом // Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. – М., НИИТЭ – ХИМ, 1977, вып.2, -с.76.
200. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. – Л.: Химия, 1982. – 264с.
201. Османов Ж.Д. Анализ развития нефтехимической отрасли// нефть и газ. – 2006. №2. – с. 69-74.
202. Сармурзина Р.Г. Основные мероприятия комплексного плана создания и развития нефтехимических производств в Казахстане на ближайшие десять лет // Нефть и газ. – 2006. № 3. – с. 112-117.
203. Гилязов Е.Г. Экологическая экспертиза ущерба при загрязнении атмосферы, земельных и водных ресурсов.- Атырау: АИНГ МОН РК, 2005.- 35с.
204. Гилязов Е.Г. Экологическая экспертиза промышленных отходов.- Атырау: АИНГ МОН РК, 2004.- 50с.
205. Измуханбетов Б.С. Перспективы развития нефтегазового комплекса Республики Казахстан // Нефть и газ. – 2006, №6. - с. 84-89.
206. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа:-г. Уфа: Гилем, 2002. с.672.
207. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа Ч.3. М.: Химия, 1978, с.424.
208. Заявка №284489 Япония. Присадки для нефтепродуктов// МКИ<sup>5</sup> С 10 1/18:Опубл. 26.03.90.
209. Патент № 4797134 США. Присадка к бензину и дизельному топливу// МКИ с 10. М 1/14, с 10 М 1/22 Опубл. 10.01.89.
210. Заявка № 2633638 Франция. Способ азотсодержащих присадок к моторным топливам //МКИ<sup>5</sup> с 10 1/22. Опубл. 05.01.90.
211. Патент № 4869728 США. Присадка к моторному топливу// МКИ с 10 1/10; с 10 с 1/22. Опубл. 26.09.89.
212. Поляков С.А., Шапиро А.Л., Яковлев А.А. Применение триметил- карбинола в автомобильных бензинах // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: 1989. №9. с. 12-147
213. А.С. № 1579928 СССР. Присадки к топливу// Вишякова Т.П., Голубева И.А., Громова Т.С., МКИ с 10 1/22. Опубл. 23.07.90.
214. Ecklund E.Eugene., Mills G.Alex. Alternatike Juels: Progress and prospects. //Chemtect. -1989, № 9. –с. 549-556.
215. Патент № 4824552 США. Высокооктановый бензин// МКИ с 10 1/04; Опубл. 24.04.89;
216. Заявка № 3930547 ФРГ. Способ получения экологически чистого моторного топлива с улучшенными антидетанационными характеристиками// МКИ<sup>5</sup> с 10 1/00; Опубл. 16.08.90.
217. Пушкин Я.М. Каталитическая полимеризация олефинов в моторное топливо. – М.; АН СССР, 1955. – с.325.

218. Полипропилен. Издательство «Химия», Л. 1967.-316с.
219. Голосов А.П., Динцес А.И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. –М.:Химия, 1978.- с.216.
220. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений.- М.: Химия, 1976. –с.440 .
221. Дюрик Н.М., Князиов А.Л., Овчиникова Т.Р., Есипко Е.А. Перспективы производства высокооктановых автомобильных бензинов в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» //Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 6. -с.9-12.
222. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава ГОСТ
223. Нефтепродукты. Методы определения давления насыщенных паров ГОСТ 1756-97.
224. Нефтепродукты. Методы определения наличия водорастворимых кислот и щелочей ГОСТ 6307-98.
225. Топлива для двигателей. Метод испытания на медной пластинке ГОСТ 6321 -98.
226. Топлива для двигателей. Моторный метод определения октанового числа ГОСТ 511-93.
227. Несмеянов А.Н., Саполин Р.А. Методы элементарной органической химии. Бор, Алюминий, Галлий, Индий, Таллий// - М.: Наука, 1964, –с. 499.
228. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. – М., «Химия», 1972. – 368с.
229. Алюминийорганические соединения // Перевод с немецкого под редакцией доктора химических наук А.Ф.Жигача. – М.: иностранная литература, 1962.-с.320.
230. Роков Ю., Херд Д., Лайс Р. Химия металлоорганических соединений – Москва, «Мир», 1964.-с.631.
231. У.Джолли Синтезы неорганических соединений. – Москва, Т2, «Мир», 1967.–с.439.
232. А.С. №789412 СССР. Способ очистки тузлучного раствора // Кинеев А.Д., Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н.- опубл. 23.12.80., бюл.№47
233. А.С. №704003 СССР. Способ получения водорода // Кинеев А.Д., Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н.- опубл. 31.10.78., бюл.№40
234. Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н., Кинеев А.Д. Исследования возможности отходов ГХЗ при производств ДЭАХ // тезисы IV Республиканской конференции по нефтехимии 22-27мая 1977г – Гурьев, 1977. – с. 186-187.
235. А.С. №1817457 СССР. Синтез диалкиламинопроизводные этилциклогексена или 2,2-диметил – 4 – этинил -  $\Delta^{4,5}$ - дегидропирана как ингибитора коррозии стали в кислой среде // Джакияев Г.М., Гиладжов Е.Г., Абилхайров А.И., Годовинов Н.Н. – Бюл.№19,1993,-с.160. от 11.10.1993г. не публикуется.
236. Арчаков Ю.И., Сухотина А.М. и др. Коррозионная стойкость оборудования химических производств// Нефтеперерабатывающая промышленность: Справочн. Изд.: Л.: Химия, 1990, с.5.

237. Путилова И.Н., Балозин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. – М.: Госхимиздат, 1954. – с.185.
238. Альцыбаева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Справочник. – Л.:Химия, 1968. – с.264.
239. Робинсон Дж. Ингибиторы коррозии. – М.: Металлургия, 1983. – 272с.
240. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – с.352.
241. Дамаскин Б.Б. Пентрий О.А., Батранов В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: наука, 1968. – с.333.
242. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981.-с.181.
243. Григорьев В.Г., Экилин В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов на Дону: Ростовский Университет, 1978. – с.164.
244. Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – Москва, «Химия», 1969. – с.944.
245. Куанышев Б.И. Исследования состава и свойств продуктов окисления высших углеводородов нефти при гетерогенном катализе. – Магистрская диссертация. – Атырау, 2003, - с.87.
246. Сериков Т.П., Гиладжов Е.Г, и др. Гетерогенное каталитическое окисление жидких парафиновых углеводородов Мангышлакских нефтей // Материалы ветрой международной семинар-совещании «Пути реализации инновационных технологий глубокой переработки нефти и газа» - Атырау, АИНГ, 2004. – с. 222-224.
247. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – с.237.
248. Башкатова С.Т. Влияние растворителей на процесс получения и низкотемпературные свойства депрессорных присадок типа ПДП // Тезисы докладов Всесоюзн. научн. – техн.конф. – Днепропетровск: 1990. – с.12
249. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М.: Химия, 1994, - 256с.
250. Кулиев А.М. Химия и технологии присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия., 1985. – с.296.
251. Захарова Л.Э., Октябрьский Ф.В., Дейнеко П.С. Тенденции в создании депрессорных присадок к нефтяным топливам в Японии // Химия и технология топлив и масел. – 1992, №9. – с. 33-36.
252. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. – М.: Химия, 1977. – с.221.
253. Eur. Pat. Appl. 497953, 1992; С.А. – 1992, V. 117. – 194989д.
254. Eur. Pat. Appl. 448166, 1991; С.А. – 1992, V. 116. – 8711 д.
255. Краснянская Г.Г. и др. Действие депрессорный присадки ВЭС – 238 на дизельные топлива различного углеводородного состава // Химия и технология топлив и масел. – 1981, №9. – с. 38-39.

256. Самойлов С.М., Монастырский В.Н. Новые полимерные депрессорные присадки. // Химия и технология топлив и масел. – 1973, №2. – с.60-62.
257. Патент № 5102427 США, 1992;С.А. – 1992. – V.117. – 30305 e.
258. Лосиков Б.В., Кукушкин А.А., Плахова Р.И. Низкотемпературные свойства дизельных топлив. // Химия и технология топлив и масел. – 1972, №11. – с. 48-53.
259. Пат. 5284494 США, 1994; С.А. – 1994. – V.120, №14. – 168565 к.
260. Пат. 269692 ЧССР, 1991;С.А. – 1992 – V. 166. – 109919w.
261. Тертерян Р.А., Башкатова С.Т. Депрессорные присадки. (тем.обзор)  
– М.: ЦНИИТЭ нефтехим, - 1987. – с.66.
262. Тертерян Р.А. и др. Совершенствование технологического производства присадок // Материалы симпоз. стран – членов СЭВ. – Киев: Наукова – Думка. 1976. – с. 188-194.
263. Агаев С.Г. Халин А.Н. О механизме действия депрессорных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1997, № - с. 29-31.
264. Фремель Т.В. и др. Исследование механизма действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом.// Нефтехимия. – 1987, №6. – с. 834-839.
265. Новые проблемы физической органической химии // Под ред. Белецкой И.П. – М.: Мир, 1969. – с.372.
266. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. Стимулирование и торможение реакций жидкофазного окисления с точки зрения цепной теории. // В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. – Алма-Ата, изд-во АН КазССР, 1963. – с.420-427.
267. Майзус З.К., Эмануэль Н.М., Яковлев В.Н. Механизм зарождения цепей в реакции окисления н-декана. // ДАН СССР, - 1962, т. 143, №2. – с. 366-369.
268. Обуюва Л.К., Эмануэль Н.М. О роли кетонов как промежуточных продуктов, при образовании кислот в реакциях жидкофазного окисления углеводородов. // нефтехимия – 1963, Т.3, №3, - с. 367-370.
269. Иванов К.И. О последовательности автоокислительных превращений нормальных алканов // ДАН СССР – 1965, т. 160, №1, -с.115-116
270. Чертков Я.Б. О роли катализирующих добавок в процессах получения жирных кислот и спиртов прямым окислением парафиновых углеводородов. // Журнал прикладной химии – 1959, №2. – с.362-369.
271. Фрейдин Б.Г. О механизме образования эфиров при окислении парафиновых углеводородов. // Журнал прикладной химии. -1963, т. 36, вып.5.-с. 1101-1105
272. Березин И.В., Березкина Л.Г., Носова Т.А. Изучение промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафина с применением метода меченых атомов. // В кн.: Окисление углеводорода в жидкой фазе. – М.: изд-во АН СССР, - 1959, - с.101-112.

273. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. – М., изд-во «Химия», 1965. с.403-409.
274. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия, 1962.- 878с.
275. Химия нефти.// ДияровИ.н.,Батуева И.Ю., Садатов А.Н., Солодова Н.Л.-Л.: Химия, 1990.- 240с.
276. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе.- Л.: Химия, 1990.- с.352.
277. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен.- М.: Химия, 1974.- 216с.
278. Архипова З.В. и др. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза.- М.: Химия, 1978.- с.216.
279. Андреев Ф., Гребен К. Химия и технология пропилена.- Л.: Химия, 1978.-с.368.
280. Дж. Оудиан Основы химия полимеров.//Перевод с английского, под редакцией В.В.Коршака.- М.: Мир,1974.-с.614.
281. Carlsson D.Y., Willes D.M. The photooxidative degradation of polypropylene. Part II Photostabilization mechanisms//J.Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem.- 1976,С.14(2).- p.155-196.
282. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров.- М.: химия, 1986.- с.256.
283. Дехант И.И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров.// Перевод с немецкого, под редакцией Э.Ф. Олейника.- М.: Химия, 1976.-472с.
284. Сильвестейн Р., Босхер Г., Маррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений// Перевод с английского.- М.: Мир, 1977.-590с.
285. Агаев С.А., Глазунов А.М. Соотношения присадки для дизельных топлив.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2001,№10, -с.32-36.
286. Митусова Д.Н., Полина Е.В., Калинина И.В. и др. Присадки к современным дизельным топливам.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2004, №5.- с.49-51.
287. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Салихов Р.Ф. и др. Перспективы развития производства зимних дизельных топлив в АО «Ново-Уфимской НПЗ»// Нефтепереработка и нефтехимия.- 1996, №7-8.- с.12-14.
288. Спиркин В.Г. Перспективы производства и применения моторных топлив в период 2005-2010г.г.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2000,№3.- с.12-16.
289. Башкатова С.Т., Голубенко Ю.С., Винокуров А.А. и др. Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам.// Химия и технология топлив и масел.- 2001, №3.- с.27.
290. Иванов Б.Н., Харлампиди Х.Э. Способ получения низкозастывающих дизельных топлив и сырья для жидких парафинов.// Химия и технология топлив и масел.- 2000, №6.- с.40-43.
291. Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П. и др. Сополимеры этилена с алкилметакрилатами как депрессорные присадки к дизельному топливу.// Химия и технология топлив и масел.-1981,№11.-с.41-45.

292. Нефтепродукты. Методы испытание.- Москва: изд-во гос.комитета стандартов СССР, часть 1- 1965.-с.856.
293. А.С.621369 СССР. Катализатор для окисления н-гексадекана.//Надиров Н.К., Гафарова Н.А., Шестоперова В.Н., Лыкова Л.Ф.- Оpubл. 30.08.1978г., Бюл. №32.
294. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. Руководство по лабораторному приготовлению неорганических препаратов.- Москва-Ленинград, ГОСНТИ- 1957.- с.324.
295. Гиладжов Е. Г. Экологическое состояние полигона Тайсойган. - Атырау, 2002. – с.89.
296. Гиладжов Е.Г.Влияние антропогенного воздействия на флору Атырауской области. // Тезисы докладов научн-практ. конф. «Перспективы открытия, добычи и транспортировки нефти и газа Атырауской области». - Атырау, 1998.- с. 79-81.
297. Гиладжов Е.Г.Получение компаундированных ацетиленовых спиртов из отхода производства 2-этилциклогексанола и их свойства.// Вестник Астрахан.Гос.Техн.Университета.- 2007.№6.-С.54-56.
298. М.Д. Диаров, Е.Г. Гиладжов, Д.М. Диарова. Экологические ограничения в природопользовании аридной зоны. // Материалы международной научно-техн. конф. «Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана». - Атырау, 2001.- с. 293
299. ESENGALI GILAZHEV. Enviromental Protection - Problems of the Kazakh Part of the Caspian Sea. // Abstracts of 1st International Symposium « The European Union and Caspian Sea Region in Dialogue » 11-13 March 2002 Berlin.-Berlin,2002.-p.7.
300. Диаров М. Д., Гиладжов Е.Г., Ергалиев Т. Ж. Экологическое состояние и прогноз изменений природной среды Северного Каспия. // «Атырау табиғатының бүгіні және болашағы».- Экологиялық, ғылыми практикалық конференцияның материалдары. - Алматы, 2004, 8-10 бет
301. Акжигитов А.Ш., Гиладжов Е.Г., Бисенова Т.М. Экологические вопросы при транспортировке и хранении нефти. // Материалы международной научно-техн. конф. «Экология и нефтегазовый комплекс». - Атырау, АИНГ, 2004.- с.54-55 .
302. Акжигитов А.Ш., Бисенова Т.М., Гиладжов Е.Г. Определение потерь углеводов нефти от испарения // Материалы международной научно-техн. конф. «Проблемы геологии нефтегазового комплекса Казахстана». - Атырау, АИНГ, 2004. -с.221-222.
303. Гиладжов Е.Г. Уровень загрязнения почвы тяжелыми металлами на нефтепромыслах ОАО «Эмбаунайгаз». // там же , с.130-131.
304. Деятельность нефтегазового комплекса и окружающая среда // Ергалиев Т.Ж., Диаров М.Д., Юзбеков А.К., Гиладжов Е.Г., Утепбергенова Ж. Материалы международной научно-практ. конферен. «Перспективы Устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона»- Алматы, КазНУ,2004.- с.24-25.
305. Анализ современных экологических проблем нефтедобывающего региона Атырауской области // Ергалиев Т.Ж., Диаров М.Д, Гиладжов Е.Г., Утепбергенова Ж.Ж. - там же,- с.66-67.

306. Проблемы охраны окружающей среды с освоением нефтегазоносных месторождений регионов Атырауской области // Ергалиев Т.Ж., Юзбеков А.К., Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г., Габбасова Д.Х.- там же, -с.107-108.

307. Состояние загрязнений почвы тяжелыми металлами на нефтепромыслах НГДУ Жайыкнефть Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г., Шапакова А.К., Ким Г.Е., Ергалиев Т.Ж.// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.-2003, №12. -с.24-26.

308. Гиладжов Е.Г. Содержание некоторых химических элементов в органах животных на территории полигона Тайсойган.//Пути реализации инновационных технологий глубокой переработки нефти и газов: Сборник научных трудов Второго международного семинара совещания. Под ред. Академика Серикова Т.П. и член-корр. Ахметова С.М.-Атырау: изд-во АИНГ, 2005.- с.221-222.

309. M.D. Diarov, T.Zh.Ergaliev, E.G.Gilazhov Contemporary Ecological problems of the Kazakhstani part of the caspion sea. // International journal of scientific articles «Science and technology»- 2004, book 3, part 1.-p.28-31.

310. Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г., Ергалиев Т.Ж. Перспективы освоения углеводородных ресурсов и ожидаемые негативные последствия их на окружающую среду Казахстанского сектора Каспийского моря. // Материалы первой Международной научно-практ. конферен. «Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений» - Астрахань, издательство Касп НИРХ, 2005.-с.76-79.

311. Гиладжов Е.Г.О состоянии загрязнения почв Курмангазинского района Атырауской области. // Материалы 1-ой международной научн-техн. конфер. "Современные проблемы геофизики, геологии, освоения и использования углеводородного сырья,,-2-х томах. -Атырау: АИНГ,2001, Т 1.-с. 460-468.

312. Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г.,Алпатапов С.С. Береговая зона Казахстанской части Каспийского моря // – там же, Атырау, АИНГ, 2001, Т1.-с.460-468.

313. Гиладжов Е.Г. Характеристика промышленных и хозяйственных отходов Макатского района. // там же. -Атырау, АИНГ,2001, Т 2.- с. 384-387.

314. Социальные и экологические негативные последствия в связи с подъемом уровня Каспийского моря. Гиладжов Е.Г.,Сулейменова Ж.У., Гиладжова Г.Е., Диаров М.Д.// – там же – Атырау, АИНГ, 2001, Т 2 с.388-393.

315. Беспамятнов Г.П.,Кротов Ю.А., Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л., «Химия», 1985. – с.528.

316. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. - М., изд-во Минздрав СССР, 1987.-с.50.

317.Свирино В.Н. Геохимические исследования при охране окружающей среды. - Киев, ИГФМ, 1990. –с.200.

318. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. - М.; Высшая школа, 1998. - 190 с.

319. Зырин Н.Г., Гринь, Ли С.К. и др. Техногенное загрязнение и нормирование высоких концентраций в почвах. // в кн. «9-я Всесоюзная конференция по проблемам микроэлементов в биологии». - Кишинев: Шитиинца, 1981. - с. 102-108.

320. Временная методика расчета ущерба или загрязнения атмосферы, земельных и водных ресурсов нефтепродуктами, пластовыми водами и при размещении несаниционированных нефтяных амбаров. — Алматы: Министерство экология и биоресурсов РК, 1996. - с. 48.

321. Волчегурский Л.Ф., Бабанова А.М., Алешина Г.Е. и др. Изучение зон высоких техногенных нагрузок Атырауской области Республики Казахстан // Отчет НИР Космоаэрогеологический экспедиции №1 гос. научно-произв. предприятия «Аэрогеология». - Москва, 1993. - с. 90.

322. Зотов В.А., Давидович Г.Т. Составление геолого-экологической карты Атырауской области // Отчет НИР АО «Недра» Гос. холдинговой компании «Зерттеу». - Актюбинск, 1996. - с. 110.

323. Подольский Л.И., Лященко К.И. и др. Мониторинг земель Атырауской области // Отчет НИР Гос. научно-производственный центр земельных ресурсов и землеустройства. - Алматы, 1996. - 117 с.

324. Фитин А.Ф., Тищенко В.Г. и др. Техногенная ситуация и заболевания детей в г. Черновцы // В сборнике «Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия. - М.: 1994, - с. 137-150.

325. Герштанский Н.Д. Сгонно-нагонные изменения уровня и затопление берега в восточной части Северного Каспия // Материалы всес. совещания по проблеме Каспийского моря: - Гурьев, 1991. с. 77-79.

326. Дияров М.Д., Дризо Е.А. и др. Изучение влияния поднятия уровня моря и нагонных явлений на загрязнение и экологию мельководий, примыкающих к некоторым нефтепромыслам на побережье Северо-восточного Каспия. // Заключительный отчет НИР ЗапО НАН РК, - Атырау - Алматы, 1995. - 131 с.

327. Дризо Е.А. Повышение уровня Каспийского моря, ветровые нагоны и их экологические последствия. // Тезисы докладов Регион. Научно-техн. конферен. «Проблемы экологии Западного Казахстана и утилизации отходов» (г. Атырау, февраль 1996 г.). - Атырау, 1996, с. 10-13.

328. Белов С.В., Барбинов Ф.А., Казьякова А.Ф. и др. Охраны окружающей среды. - М.: Высшая школа, 1991. - 320 с.

329. Алибаев Г.С. Гигиеническая оценка источников загрязнения атмосферы в промышленном городе // тезисы докладов научно-теорет. конф. по охране окружающей среды «Климат, город, человек» - Пермь. 1997. - с. 57-59.

330. Гилязов Е.Г. Депрессорная свойства продуктов полимераналогичной превращений олигомеров

атактического полипропилена. // Вестник Астрахан. Гос. Техн. Университета. - 2007. №6. - С. 57-59.

331. Троян П. Экологическая биоклиматология. – М.: Высшая школа, 1988, - 208с.

332. Агесс П. Ключи к экологии. – Л.: Гидрометеиздат, 1992.-215с.

333. Оценка экологического состояния природной среды, выбор и обоснование пунктов системы экологического мониторинга в зоне деятельности АО «Тенгизмунайгаз» // Диаров М.Д., Дризо Е.А., Курочкина Л.Я., Шабанова Л.В. // Отчет НИР ЗапО НАН РК. – Атырау, 1996.-328с.

334. Комплексная межотраслевая программа «Экология» по охране природы и улучшению экологической обстановки города Атырау на 1996-2000гг. и на перспективу до 2005г. // Диаров М.Д., Дризо Е.А., Гилязов Е.Г. и др. // Отчет НИР ЗапО НАН РК. – Атырау, 1996.-320с.

335. Влияние открытого фонтана на скв.37 (Тенгиз) на окружающую среду, моделирование влияния на окружающую среду в случае допущения падобного открытого фонтана на структуре Кашаган Айталиев Ш.М., Диаров М.Д., Кудайкулов А.К., Дризо Е.А. // Заключительный отчет НИР ЗапО НАН РК. – Атырау, 1997. - 235с.

336. Тлеубергенов С.Т. Полигоны Казахстана. – Алматы, «Гылым» 1997. - 745с.

337. Основные характеристики радиационной обстановки после завершения подземных ядерных взрывов на площадке «Галит» // Отчет НИР, РИАН.- Москва, 1991.-130с.

338. Жуковский А.Н. и др. Комплексное эколого-экономическое исследование природных территорий и оценка состояния здоровья населения на Азгирском и Тайсойганском полигонах В Гурьевской области. // Отчет НИР, СГУ.- Санкт-Петербург, 1992. - 233с.

339. Бахытжанов Е.Х. и др. Изучение фонового загрязнения атмосферного воздуха и радиации на территории деятельности АО «Тенгизмунайгаз» // Отчет НИР. ЦНИЛ АОТМГ.- Кульсары, 1995.-48с.

340. Даукеев Д.К., Хромушин И.В., Назаров Ю.Л. и др. Обобщение и анализ материалов по радиоактивному загрязнению нефтепромыслов Западного Казахстана. // Отчет НИР национального ядерного центра РК.- Алматы, 1997 – 150с.

341. Волчегурский А.Ф., Бабанова А.М. и др. Изучение экологической ситуации г. Гурьева и прилегающих к нему территорий // Отчет НИР Космоаэрологической экспедиции №1 ПО «Аэрогеология» - Москва, 1990, - с. 105.

342. М.Д. Диаров, Е.Г. Гилязов, Д.М. Диарова. Состояние и динамика заболеваемости населения Атырауской области. // Материалы международной научно-технической конферен. -В 2-х томах, -Атырау: АИНГ.2001 –Т 1.- с. 285-287.

343. Влияние антропогенных факторов на здоровье населения Атырауской области. Ергалиев Т.Ж., Диаров М.Д., Калжигитов К.С., Гилязов Е.Г., Утепбергенова Ж.Ж. // Материалы международной научно-

практ. конферен. «Перспективы Устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона» - Алматы, КазНУ, 2004.- с.105-106.

344. Gilazhov E.G. Emissions of polluting substances in the atmosphere at construction of the oil pipeline Bolschoy Chagan-Atyrau. // Abstracts of EC Sixth Framework INCO Research " ENVI-RONMENTAL IMPACT OF OIL TRANSPORTATION ". - BAKU, Institute of Radiation Problems of NACA, 2005.- p.25-26.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВЫХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ .....</b>	<b>6</b>
<b>Раздел 1 Пути и виды образования производственных отходов в Прикаспийском регионе .....</b>	<b>6</b>
1.1 Образование отходов с развитием нефтегазодобывающих производств в Западном Казахстане .....	6
1.2 Влияние техногенных отходов на почвы и растительность Казахстанской части Прикаспия.....	16
1.3 Отходы военных полигонов и промышленности и способы их утилизаций.....	22
1.4 Загрязнения нефтепродуктами и химическими элементами Северного Каспия и бассейна реки Урал .....	34
1.5 Загрязнение воздушного бассейна с выбросными отходами производств и состояние здоровья населения региона.....	40
<b>Раздел 2 Утилизация отходов нефтегазодобычи и транспортировки нефти.....</b>	<b>51</b>
2.1 Нефтехимическое загрязнение почв Прикаспия .....	52
2.1.1 Характеристика загрязнения некоторых промысловых зон производственного филиала разведка и добычи АО «Казмунайгаз» ОАО Эмбаунайгаз».....	54
2.2 Разработка способов утилизации замазученных отходов нефтедобычи.....	56
2.3 Укрепление грунтов замазученными почвами в строительстве дорог.....	57
2.3.1 Исследование вяжущих свойств отходов нефтегазодобычи- замазученных почв.....	58
2.3.2 Разработка состава вяжущих для укрепления нижнего и верхнего слоев грунтовых дорог с применением замазученных почв .....	61
<b>Раздел 3 Обезвреживание и утилизация отходов химического и нефтехимического производств.....</b>	<b>68</b>
3.1 Отходы производства полимеров (пластмасс).....	68
3.1.1 Исследование свойств олигомеров пропилена .....	71
3.1.1.1 Способы получения высокооктановой присадки и моторных топлив на основе органических соединений .....	71
3.1.1.2 Исследование свойств олигомеров пропилена для получения полимер бензиновой композиции .....	74
3.1.1.3 Методика и описание экспериментов .....	83
3.2 Утилизация шламового отхода катализаторов производства полиолефинов.....	83
3.2.1 Синтез алюминийорганических соединений.....	84
3.2.2 Окисление триалкильных соединений алюминия.....	86

3.2.3	Гашение и переработка шламового отхода производства диэтилалюминийхлорида Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен».....	88
3.2.3.1	Окисление шламового отхода диэтилалюминийхлорида.....	88
3.2.3.2	Гидролиз продуктов окисления шлама.....	94
3.2.3.3	Переработка продуктов гидролиза шлама. Выщелачивания.....	94
3.3	Получение ингибиторов коррозии .....	101
3.4	3.3.1 Получение диалкиламинопроизводных этилциклогексена и 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана как ингибиторы коррозии стали в кислой среде.....	102
	Получение ингибитора кислотной коррозии из отходов производства 2-этилгексанола.....	104

<b>Раздел 4 Получение присадок для дизельных топлив из отходов химических производств .....</b>		<b>109</b>
4.1	Способы и основные направления синтеза депрессорных присадок для дизельных и тяжелых топлив.....	109
4.2	О механизме действия депрессорных присадок.....	114
4.3	Реакция окисления парафиновых углеводородов .....	115
4.4	Депрессорные свойства продуктов окисления и этерификации парафиновых углеводородов и отходов производства полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) на температуру застывания дизтоплива.....	117
4.4.1	Установление оптимального режима окисления н-гексадекана.....	118
4.4.1.1	Исследование состава и свойств продуктов окисления н-гексадекана.....	121
4.4.1.2	Этерификация эфирокислотных фракций продуктов окисления гексадекана.....	123
4.4.2	Исследования реакций окисления и этерификации жидких парафинов.....	124
4.4.2.1	Очистка и выделение жидких парафинов Мангышлакских нефтей месторождения Аксаз.....	124
4.4.2.2	Окисление жидких парафинов КГФ из нефти месторождения Аксаз.....	128
4.4.2.3	Этерификация продуктов окисления жидких парафинов.....	133
4.4.3	Свойства продуктов реакции окисления и этерификация твердого парафина и отходов производства полиэтилена и полипропилена.....	134
4.4.3.1	Исследование депрессорных свойств продуктов окисления и этерификации твердых парафинов на температуру застывания летнего дизтоплива, выпускаемого ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».....	135

## **ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИЮ АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ .....**

<b>Раздел 1 Оценка состояния и степени деградации и прогноз изменений растительно-почвенного покрова Атырауской области.....</b>		<b>142</b>
--	--	------------

1.1 Физико-географические условия и районирование территории Атырауской области.....	143
1.2 Природные экологические системы.....	145
1.3 Загрязнение земель Атырауской области.....	151
1.3.1 Загрязнение почв химическими веществами и нефтепродуктами.....	151
1.3.2 Радиационное загрязнение.....	162
1.4 Зональность нарушений почвенного покрова и факторы риска.....	164
1.5 Прогноз изменения природного потенциала земель области на ближайшие будущее.....	176
1.6 Рекомендация по сохранению потенциала почвенно-растительного покрова и по региональному землепользованию Атырауской области.....	177
<b>Раздел 2 Влияние загрязнения воздушного бассейна на здоровье населения Атырауской области.....</b>	
<b>2.1 Источники загрязнения.....</b>	<b>180</b>
2.2 Состояние атмосферного бассейна.....	181
2.3 Состояние и динамика заболеваемости населения Атырауской области.....	192
2.4 Последствия загрязнения атмосферного бассейна на здоровье населения Атырауской области.....	203
<b>Литература .....</b>	<b>220</b>

Научное издание

**Гилязов Есенгали Гилязович**

**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ**

**«Новые материалы. Нефтехимия и экология»**

**Том 9**

Утверждено и рекомендовано к печати Ученым Советом Атырауского университета нефти и газа имени Сафи Утебаева (протокол №6 от 31.01.2020 г.)

На печать 28.07.2020 г. Размер 60x84 1/16.  
Офсетная печать. Шрифт «Times New Roman».  
Тираж 500 экз. Заказ №1164

Отпечатано в типографии ТОО «Атырау-Акпарат»  
город Атырау, ул. Ж.Молдагалиева, 29 а  
тел (факс): 8(7122) 45-86-50